SAVOIRS PHYSIQUE ACTUELS

MÉCANIQUE QUANTIQUE

TOME II

Nouvelle édition

CLAUDE COHEN-TANNOUDJI
BERNARD DIU
FRANCK LALOË

CNRS ÉDITIONS

edp sciences

PHYSIQUE

MÉCANIQUE QUANTIQUE II

CLAUDE COHEN-TANNOUDJI
BERNARD DIU
FRANCK LALOË

Cet ouvrage, issu de nombreuses années d'enseignements universitaires à divers niveaux, a été conçu afin de faciliter le premier contact avec la physique quantique et d'aider ensuite le lecteur à progresser continûment dans la compréhension de cette physique. Les deux premiers tomes, publiés il y a plus de 40 ans, sont devenus des classiques dans le monde entier, traduits dans de multiples langues. Ils se placent toutefois à un niveau intermédiaire et ont été complétés par un troisième tome d'un niveau plus avancé. L'ensemble est systématiquement fondé sur une approche progressive des problèmes, où aucune difficulté n'est passée sous silence et où chaque aspect du problème est discuté (en partant souvent d'un rappel classique).

Cette volonté d'aller au fond des choses se concrétise dans la structure même de l'ouvrage, faite de deux textes distincts mais imbriqués : les « chapitres » et les « compléments ». Les chapitres présentent les idées générales et les notions de base. Chacun d'entre eux est suivi de plusieurs compléments, en nombre variable, qui illustrent les méthodes et concepts qui viennent d'être introduits ; les compléments sont des éléments indépendants dont le but est de proposer un large éventail d'applications et prolongements intéressants. Pour faciliter l'orientation du lecteur et lui permettre d'organiser ses lectures successives, un guide de lecture des compléments est proposé à la fin de chaque chapitre.

Le tome II se situe à un niveau un peu plus élevé que le tome I, en abordant des problèmes plus délicats comme la théorie des collisions, le spin et les calculs des perturbations indépendante ou dépendante du temps. Il fait une première incursion dans l'étude des particules identiques. Dans ce tome, comme dans le précédent, toute notion théorique est immédiatement illustrée par des applications diverses présentées dans des compléments. Comme le tome I, il a bénéficié de quelques corrections mais il a également été augmenté : le chapitre XIII traite maintenant des perturbations aléatoires et un complément entier sur la relaxation y a été ajouté.

Claude Cohen-Tannoudji *a été chercheur CNRS, puis professeur successivement à l'Université de Paris et au Collège de France, donnant des cours dont l'influence scientifique a été considérable. Il a été lauréat du Prix Nobel en 1997, avec Steve Chu et Williams Phillips, pour ses nombreuses contributions à la recherche, en particulier dans le domaine du refroidissement et du piégeage d'atomes par des faisceaux laser.*

Bernard Diu *a été professeur à l'Université de Paris et y a enseigné divers domaines de la physique, en particulier la mécanique quantique et la physique statistique, sur laquelle il a écrit un ouvrage de référence avec trois co-auteurs. Il a toujours montré un intérêt soutenu pour l'enseignement et la diffusion des sciences. Son domaine de recherche principal est la physique des particules.*

Franck Laloë *a été maître-assistant attaché aux cours de mécanique quantique, puis chercheur CNRS au sein du Laboratoire Kastler Brossel. Ses travaux de recherches ont porté sur divers effets liés aux statistiques quantiques, l'orientation nucléaire de l'hélium trois par pompage optique, les ondes de spin dans les gaz à basse température, et divers aspects de la mécanique quantique fondamentale.*

Série Physique dirigée par Michèle LEDUC et Michel LE BELLAC

SAVOIRS ACTUELS
Collection dirigée par Michèle LEDUC

CNRS ÉDITIONS
www.cnrseditions.fr

edp sciences
www.edpsciences.org

Création graphique : Béatrice Couëdel

Ces ouvrages, écrits par des chercheurs, reflètent des enseignements dispensés dans le cadre de la formation à la recherche. Ils s'adressent donc aux étudiants avancés, aux chercheurs désireux de perfectionner leurs connaissances ainsi qu'à tout lecteur passionné par la science contemporaine.

9 782759 822867

64 €

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-2286-7
ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-12502-6

Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu
et Franck Laloë

Mécanique quantique

Tome II

Nouvelle édition

Collection dirigée par
Michèle Leduc et Michel Le Bellac

SAVOIRS ACTUELS

EDP Sciences/CNRS Éditions

Dans la même collection :

Analyse dans les espaces métriques
Hervé Pajot et Emmanuel Russ

Comprenons-nous vraiment la mécanique quantique ? 2e édition
Franck Laloë

Mécanique quantique - Tomes I et III
Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë

Cohomologie galoisienne
David Harari

Optique non linéaire
François Hache

Chimie verte
Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann

Ouvrage publié grâce au mécénat du
Centre National de la Recherche Scientifique,
de Paris-Sciences-et-Lettres et du Collège de France.

Ouvrage publié avec le soutien du laboratoire Kastler-Brossel.

Imprimé en France

EDP Sciences, ISBN (papier) : 978-2-7598-2286-7, ISBN (ebook) : 978-2-7598-2285-0

CNRS Éditions, ISBN (papier) : 978-2-271-12502-6, ISBN (ebook) : 978-2-271-12504-0

Avertisssement important : “mode d’emploi”

L’exposé qui va suivre est composé de deux parties distinctes, bien qu’imbriquées : les chapitres et les compléments.

– Les *chapitres* contiennent les notions de base : à quelques développements et quelques variations près, leur niveau correspond à celui d’un cours en Licence 3 pour le premier tome, Master 1 pour le second, et Master 2 pour le troisième. Ces chapitres, au nombre de 21 en tout, *forment un tout*, qui peut être étudié indépendamment des compléments.

– Les *compléments* suivent chacun des chapitres ; ils sont repérés par une lettre à laquelle, en indice, est adjoint le numéro du chapitre auquel ils sont attachés (par exemple, les compléments qui suivent le Chapitre V sont notés, dans l’ordre : A_V, B_V, C_V, etc.), et peuvent être immédiatement distingués par un signe • figurant en haut des pages correspondantes. A la fin de chaque chapitre figure un guide de lecture et une liste de ses compléments, dont le nombre est variable (de 2 à 14).

Les compléments sont de *types divers* : certains sont par exemple destinés à faciliter l’assimilation du chapitre auquel ils sont attachés, ou à préciser certains points ; d’autres peuvent également indiquer des applications physiques concrètes, ou encore ouvrir des perspectives sur différents domaines de la physique ; l’un de ces compléments (généralement le dernier) regroupe des exercices.

Les compléments sont de *niveaux variés* : tous peuvent être compris à partir des chapitres qui les précèdent, mais certains en sont des applications ou des prolongements très simples, alors que d’autres sont plus difficiles (quelques uns peuvent même se situer au niveau du Master 2 ou s’intéresser à des sujets proches de la recherche).

En aucun cas il n’est conseillé d’étudier l’ensemble des compléments d’un chapitre dans l’ordre où ils se présentent. Suivant ses préoccupations et ses intérêts, le lecteur en choisira un petit nombre (par exemple 2 ou 3), plus quelques exercices ; les autres compléments pourront être réservés pour une lecture ultérieure. Il pourra s’appuyer pour cela sur le guide de lecture des compléments qui figure à la fin de chaque chapitre.

Signalons engin que, dans le texte des chapitres et des compléments, certains passages pouvant être sautés en première lecture sont imprimés en petits caractères.

Avant-propos

La mécanique quantique est une branche de la physique dont l'importance n'a cessé de s'accroître au cours des dernières décennies. Elle est bien sûr essentielle pour comprendre la structure et la dynamique des objets microscopiques comme les atomes, les molécules, ainsi que leurs interactions avec le rayonnement électromagnétique. Mais elle est aussi à la base du fonctionnement de nombreux systèmes nouveaux comme les sources laser (communications, médecine, usinage, etc.), les horloges atomiques (essentielles, en particulier, pour le GPS), les transistors (et donc les communications, l'informatique), l'imagerie par résonance magnétique, la production d'énergie (capteurs solaires, nucléaire), etc., donc des applications pratiques innombrables. Elle permet également d'expliquer des phénomènes surprenants comme la superfluidité ou la supraconductivité. Un grand intérêt est actuellement porté aux états quantiques intriqués, dont les propriétés de non-localité et non-séparabilité sont peu intuitives, et permettent d'envisager des applications remarquables dans le domaine de l'information quantique. Notre civilisation devient ainsi de plus en plus imprégnée par les applications technologiques qui découlent des concepts quantiques. Il est par suite clair qu'une attention particulière doit être portée à l'enseignement de la mécanique quantique. L'objet de ces trois tomes est de concourir à cet objectif.

Un premier contact avec la mécanique quantique peut cependant être très déroutant. Le présent ouvrage, issu de plusieurs enseignements auprès des étudiants, a été conçu dans le but de faciliter une approche initiale, et d'aider ensuite le lecteur à progresser continûment vers un niveau avancé de mécanique quantique. Les deux premiers tomes, publiés il y a plus de 40 ans, ont été utilisés dans le monde entier et traduits dans de multiples langues. Ils restaient toutefois à un niveau intermédiaire ; l'ouvrage est maintenant complété par un troisième tome qui permet au lecteur d'aller plus loin. L'ensemble est systématiquement fondé sur une approche progressive des problèmes, où aucune difficulté n'est passée sous silence, et où chaque aspect des diverses questions est discuté en détail (en partant souvent d'un rappel classique).

Cette volonté d'aller au fond des choses « sans tricher ni prendre de raccourci» se concrétise dans la structure même de l'ouvrage, construite à l'aide de deux textes distincts mais imbriqués : les *chapitres* et les *compléments*. Les chapitres se suivent pour présenter les idées générales et les notions de base. Chaque chapitre est suivi de plusieurs compléments, en nombre variable, qui illustrent les méthodes et concepts qui viennent d'être introduits. Les compléments sont indépendants les uns des autres, et leur but est de proposer un large éventail d'applications diverses et prolongements intéressants. Pour faciliter l'orientation du lecteur et lui permettre d'organiser ses lectures successives, un guide de lecture comprenant une liste de commentaires des compléments un par un est proposée à la fin de chaque chapitre.

Le tome I présente une introduction générale du sujet, suivie d'un chapitre détaillé qui décrit les outils mathématiques de base de la mécanique quantique. Ce chapitre peut paraître un peu long et dense, mais l'expérience d'enseignement des auteurs a montré que cette présentation est à terme la plus efficace. Les postulats sont clairement énoncés à partir du troisième chapitre, avec de nombreuses illustrations en compléments. Ensuite sont décrites quelques grandes applications de la

mécanique quantique, par exemple l'oscillateur harmonique, qui donne lieu à de très nombreuses applications (vibration des molécules, phonons, etc.), dont bon nombre font l'objet d'un complément spécifique.

Le tome II poursuit dans cette voie, en élargissant sa portée, et à un niveau un peu plus élevé. Il aborde la théorie des collisions, le spin, la composition des moments cinétiques et les calculs des perturbations indépendantes ou dépendantes du temps. Il fait une première incursion dans l'étude des particules identiques. Dans ce tome, comme dans le précédent, toute notion théorique est immédiatement illustrée par des applications diverses présentées dans des compléments. Comme le tome I, il a bénéficié de quelques corrections récentes, mais il a également été augmenté : le chapitre XIII comprend maintenant deux §§ D et E qui traitent des perturbations aléatoires, et un complément entier sur la relaxation a été ajouté à ce chapitre.

Enfin le tome III vient maintenant compléter les deux premiers, en se situant à un niveau plus élaboré. Il se base sur l'usage du formalisme des opérateurs de création et d'annihilation (deuxième quantification), d'utilisation courante en théorie quantique des champs. Dans une première partie, on étudie les systèmes de particules identiques, fermions et bosons. Les propriétés des gaz parfaits en équilibre thermique sont exposées. Pour les fermions, la méthode de Hartree-Fock est présentée en détail ; elle est à la base d'un nombre considérable d'études en chimie, physique atomique ou du solide, etc. Pour les bosons, l'équation de Gross-Pitaevskii et la théorie de Bogolubov sont discutées. Une présentation originale qui regroupe les effets d'appariement dans les fermions et les bosons permet d'obtenir la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) et de Bogolubov dans un cadre unifié. Une seconde partie du tome III est consacrée à l'électrodynamique quantique, son introduction générale, l'étude des interactions entre atomes et photons, et diverses applications (émission spontanée, transitions multi-photoniques, pompage optique, etc.). La méthode de l'atome habillé est présentée et illustrée dans des cas concrets. Un dernier chapitre discute la notion d'intrication quantique et certains aspects fondamentaux de la mécanique quantique, en particulier les inégalités de Bell et leur violation.

Mentionnons enfin que nous n'avons abordé, ni la discussion des implications philosophiques de la mécanique quantique, ni celle des diverses interprétations de cette théorie, malgré le très grand intérêt qui s'attache à ces sujets. Nous nous sommes en fait limités à présenter que l'on appelle souvent “le point de vue orthodoxe”, et seul le Chapitre XXI s'approche un peu de certaines questions touchant les fondements de la mécanique quantique (sa non-localité, etc.). Nous avons fait ce choix car il nous semble que l'on peut s'intésser aux questions relatives aux fondements de façon plus efficace une fois que l'on a acquis au préalable une bonne aisance dans le maniement pratique de la mécanique quantique, ainsi que de ses applications si nombreuses. Ces sujets sont abordés dans l'ouvrage *Comprenons-nous vraiment la Mécanique Quantique ?* (F. Laloë, EDP Sciences, 2017) ; voir également la section 5 de la bibliographie des Tomes I et II.

Remerciements :

Tomes I et II : l'enseignement qui est à l'origine de cet ouvrage résulte d'un travail d'équipe qui s'est poursuivi pendant plusieurs années.Nous tenons à remercier ici tous les membres des diverses équipes dont nous avons fait partie, et tout particulièrement Jacques Dupont-Roc et Serge Haroche, pour leur collaboration amicale, les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble lors de nos réunions hebdomadaires, les idées de problèmes et d'exercices qu'ils nous ont suggérées. Sans leur enthousiasme et leur aide précieuse, nous n'aurions jamais pu entreprendre et mener à bien la rédaction de cet ouvrage. Nous ne saurions également oublier tout ce que nous devons aux physiciens qui nous ont initiés à la recherche, Alfred Kastler et Jean Brossel pour deux d'entre nous, Maurice Lévy pour le troisième. C'est dans l'ambiance de leurs laboratoires que nous avons découvert la beauté et la puissance de la mécanique quantique. Nous n'oublions pas non plus l'importance qu'a eue pour nous l'enseignement de la physique moderne dispensé au C.E.A. par Albert Messiah, Claude Bloch et Anatole Abragam, à une époque où le troisième cycle n'avait pas encore fait son apparition dans l'enseignement supérieur.

Tome III : Nicole et Dan Ostrowsky ont, à l'occasion de leur traduction du texte en anglais, proposé de nombreuses améliorations ou clarifications, et nous leur en sommes très reconnaissants. Nombreux sont en fait les collègues et amis qui ont grandement contribué à la mise au point de cet ouvrage. Cela nous a d'autant plus aidés que chacun, dans son style propre, nous a apporté des remarques et suggestions complémentaires, et toujours utiles. Tous nos remerciements vont donc en particulier à :

Pierre-François Cohadon
Jean Dalibard
Sébastien Gleyzes
Markus Holzmann
Thibaut Jacqmin
Philippe Jacquier
Amaury Mouchet
Jean-Michel Raimond
Félix Werner

De plus, Marco Picco et Pierre Cladé nous ont grandement aidés à maîtriser certains aspects délicats de la typographie Latex, et à vectoriser des figures. Roger Balian, Edouard Brézin et William Mullin nous ont fait bénéficier d'utiles conseils et suggestions. Enfin, pour un certain nombre de figures, nous remercions vivement pour leur aide Geneviève Tastevin, Pierre-François Cohadon et Samuel Deléglise.

Tome I

I ONDES ET PARTICULES. INTRODUCTION AUX IDÉES FONDAMENTALES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE 1

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 35

A_{I} Ordre de grandeur des longueurs d'onde 37

B_{I} Contraintes imposées par la relation de Heisenberg 41

C_{I} Relation de Heisenberg et paramètres atomiques 43

D_{I} Une expérience illustrant la relation de Heisenberg 47

E_{I} Paquet d'ondes à deux dimensions 51

F_{I} Lien entre les problèmes à une et à trois dimensions 55

G_{I} Paquet d'ondes gaussien 59

H_{I} Potentiels carrés à une dimension 65

J_{I} Paquet d'ondes dans une marche de potentiel 77

K_{I} Exercices 85

****

II LES OUTILS MATHÉMATIQUES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE 89

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 161

A_{II} Inégalité de Schwarz 163

B_{II} Rappel de quelques propriétés utiles des opérateurs linéaires 165

C_{II} Opérateurs unitaires 175

D_{II} Etude plus détaillée des représentations $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ et $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 183

E_{II} Quelques propriétés générales de deux observables Q et P dont le commutateur est égal à $i\hbar$ 189

F_{II} Opérateur parité 195

G_{II} Application des propriétés du produit tensoriel ; puits infini à deux dimensions 203

H_{II} Exercices 207

****

III LES POSTULATS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE 215

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 271

A_{III} Particule dans un puits de potentiel infini : étude physique 275

B_{III} Etude du courant de probabilité dans quelques cas particuliers 287

C_{III} Ecarts quadratiques moyens de deux observables conjuguées 293

D_{III} Mesures portant sur une partie d'un système physique 297

E_{III} L'opérateur densité 303

F_{III} Opérateur d'évolution 317

G_{III} Points de vue de Schrödinger et de Heisenberg 321

H_{III} Invariance de jauge 325

J_{III} Propagateur de l'équation de Schrödinger 339

K_{III} Niveaux instables. Durée de vie 347

L_{III} Exercices 351

M_{III} Etats liés dans un "puits de potentiel" de forme quelconque 363

N_{III} Etats non liés d'une particule en présence d'un puits ou d'une barrière de potentiel de forme quelconque 371

O_{III} Propriétés quantiques d'une particule dans une structure périodique à une dimension 379

****

IV APPLICATION DES POSTULATS À DES CAS SIMPLES : SPIN 1/2 ET SYSTÈMES À DEUX NIVEAUX 397

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 427

A_{IV} Les matrices de Pauli 429

B_{IV} Diagonalisation d'une matrice hermitique 2×2 433

C_{IV} Spin fictif $1/2$ associé à un système à deux niveaux 439

D_{IV} Système de deux spins $1/2$ 445

E_{IV} Matrice densité d'un spin $1/2$ 453

F_{IV} Résonance magnétique **459**

G_{IV} Modèle simple pour la molécule d'ammoniac **473**

H_{IV} Effets d'un couplage entre un état stable et un état instable **489**

J_{IV} Exercices **495**

****

V L'OSCILLATEUR HARMONIQUE À UNE DIMENSION **501**

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS **529**

A_V Etude de quelques exemples physiques d'oscillateurs harmoniques **531**

B_V Etude des états stationnaires en représentation $\{|x\rangle\}$. Polynômes d'Hermite **551**

C_V Résolution de l'équation aux valeurs propres de l'oscillateur harmonique par la méthode polynomiale **559**

D_V Etude des états stationnaires en représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ **567**

E_V L'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions **573**

F_V Oscillateur harmonique chargé placé dans un champ électrique uniforme **579**

G_V Etats cohérents "quasi classiques" de l'oscillateur harmonique **587**

H_V Modes propres de vibration de deux oscillateurs harmoniques couplés **603**

J_V Modes de vibration d'une chaîne linéaire indéfinie d'oscillateurs harmoniques couplés ; phonons **615**

K_V Modes de vibration d'un système physique continu. Application au rayonnement ; photons **635**

L_V Oscillateur harmonique à une dimension en équilibre thermodynamique à la température T **651**

M_V Exercices **667**

****

VI MOMENTS CINÉTIQUES EN MÉCANIQUE QUANTIQUE **673**

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS **709**

A_{VI} Les harmoniques sphériques **711**

B_{VI} Moment cinétique et rotations 723

C_{VI} Rotation des molécules diatomiques 745

D_{VI} Moment cinétique des états stationnaires d'un oscillateur harmonique à deux dimensions 761

E_{VI} Particule chargée dans un champ magnétique. Niveaux de Landau 777

F_{VI} Exercices 801

****

VII PARTICULE DANS UN POTENTIEL CENTRAL. ATOME D'HYDROGÈNE 809

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 839

A_{VII} Systèmes hydrogénoïdes 841

B_{VII} Exemple soluble de potentiel central : l'oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions 851

C_{VII} Courants de probabilité associés aux états stationnaires de l'atome d'hydrogène 861

D_{VII} Atome d'hydrogène plongé dans un champ magnétique uniforme. Paramagnétisme et diamagnétisme. Effet Zeeman 865

E_{VII} Etude de quelques orbitales atomiques. Orbitales hybrides 879

F_{VII} Niveaux de vibration-rotation des molécules diatomiques 895

G_{VII} Exercices 909

****

INDEX 911

Tome II

VIII THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DES COLLISIONS 931
A Introduction 931
B Etats stationnaires de diffusion. Calcul de la section efficace 936
C Diffusion par un potentiel central. Méthode des déphasages 949

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 965

A_{VIII} La particule libre : états stationnaires de moment cinétique bien défini 967
1 Equation radiale 967
2 Les ondes sphériques libres 969
3 Relation entre les ondes sphériques libres et les ondes planes 976

B_{VIII} Description phénoménologique des collisions avec absorption 979
1 Principe de la méthode 979
2 Calcul des sections efficaces 980

C_{VIII} Exemples simples d'application de la théorie de la diffusion 985
1 Approximation de Born pour un potentiel de Yukawa 985
2 Diffusion par une sphère dure à basse énergie 988
3 Exercices 989

****

IX LE SPIN DE L'ÉLECTRON 993
A Introduction du spin de l'électron 994
B Propriétés particulières d'un moment cinétique 1/2 998
C Description non relativiste d'une particule de spin 1/2 1000

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1007

A_{IX} Opérateurs de rotation pour une particule de spin 1/2 1009
1 Opérateurs de rotation dans l'espace des états 1009
2 Rotation des états de spin 1010
3 Rotation des spineurs à deux composantes 1013

B_{IX} Exercices 1017

****

X COMPOSITION DES MOMENTS CINÉTIQUES 1023
A Introduction 1023
B Composition de deux spins 1/2. Méthode élémentaire 1027
C Composition de deux moments cinétiques quelconques. Méthode générale 1033

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1049

A_X Exemples de composition de moments cinétiques 1051
1 Composition de $\mathbf{j}_1 = 1$ et $\mathbf{j}_2 = 1$ 1051
2 Composition d'un moment cinétique orbital l entier et d'un spin 1/2 . . 1054

B_X Coefficients de Clebsch-Gordan 1059
1 Propriétés générales des coefficients de Clebsch-Gordan 1060
2 Conventions de phase. Réalité des coefficients de Clebsch-Gordan 1062
3 Quelques relations utiles 1064

C_X Composition des harmoniques sphériques 1067
1 Fonctions $\Phi_J^M(\Omega_1;\Omega_2)$ 1067
2 Fonctions $\mathbf{F}_l^m(\Omega)$ 1068
3 Décomposition d'un produit d'harmoniques sphériques ; intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques 1070

D_X Opérateurs vectoriels : Théorème de Wigner-Eckart 1073
1 Définition des opérateurs vectoriels ; exemples 1074
2 Théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels 1075
3 Application : calcul du facteur de Landé g_J d'un niveau atomique . . . 1080

E_X Moments multipolaires électriques 1085
1 Définition des moments multipolaires 1085
2 Eléments de matrice des opérateurs multipolaires électriques 1093

F_X Deux moments cinétiques $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ couplés par une interaction $a\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$ 1099
1 Rappels classiques 1100
2 Equations d'évolution des valeurs moyennes quantiques $\langle \mathbf{J}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{J}_2 \rangle$ . . 1102
3 Cas particulier de deux spins 1/2 1103
4 Etude d'un modèle simple de collision entre deux spins 1/2 1108

G_X Exercices 1113

****

XI THÉORIE DES PERTURBATIONS STATIONNAIRES 1121
A Exposé de la méthode 1122
B Perturbation d'un niveau non dégénéré 1126
C Perturbation d'un niveau dégénéré 1130

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1135

A_{XI} Oscillateur harmonique à une dimension soumis à un potentiel perturbateur en x, x^2, x^3 1137
1 Perturbation par un potentiel linéaire 1137
2 Perturbation par un potentiel quadratique 1139
3 Perturbation par un potentiel en x^3 1140

B_{XI} Interaction entre les dipôles magnétiques de deux particules de spin 1/2 1147
1 Hamiltonien d'interaction W 1147
2 Effets de l'interaction dipôle-dipôle sur les sous-niveaux Zeeman des deux particules supposées fixes 1150
3 Effets de l'interaction dans un état lié 1155

C_{XI} Forces de Van der Waals 1157
1 Hamiltonien d'interaction électrostatique entre deux atomes d'hydrogène 1158
2 Forces de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental $1s$ 1160
3 Forces de Van der Waals entre un atome d'hydrogène dans l'état $1s$ et un atome d'hydrogène dans l'état $2p$ 1164
4 Interaction d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental avec une paroi conductrice 1166

D_{XI} Effet de volume : influence de l'extension spatiale du noyau sur les niveaux atomiques 1169
1 Correction énergétique au premier ordre 1170
2 Application à quelques systèmes hydrogénoïdes 1173

E_{XI} La méthode des variations 1177
1 Principe de la méthode 1177
2 Application à un exemple simple 1180
3 Discussion 1183

F_{XI} Bandes d'énergie des électrons dans les solides : modèle simple 1185
1 Première approche du problème : discussion qualitative 1186
2 Etude plus précise sur un modèle simple 1190

G_{XI} Exemple simple de liaison chimique : l'ion H_2^+ 1199
1 Introduction 1199
2 Calcul variationnel des énergies 1202
3 Critique du modèle précédent. Améliorations possibles 1211
4 Autres orbitales moléculaires de l'ion H_2^+ 1214
5 Origine de la liaison chimique ; théorème du viriel 1219

H_{XI} Exercices 1231

****

XII APPLICATION DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS : STRUCTURE FINE ET HYPERFINE DE L'ATOME D'HYDROGÊNE 1241
A Introduction 1241
B Termes supplémentaires dans l'hamiltonien 1243
C Structure fine du niveau $n = 2$ 1249
D Structure hyperfine du niveau $n = 1$ 1256

E Effet Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental $1s$ 1262

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1277

A_{XII} Hamiltonien hyperfin magnétique 1279

1 Interaction de l'électron avec les potentiels scalaire et vecteur créés par le proton 1279
2 Forme détaillée de l'hamiltonien hyperfin 1280
3 Conclusion : hamiltonien de structure hyperfine 1285

B_{XII} Calcul des valeurs moyennes de l'hamiltonien de structure fine dans les états $1s$, $2s$ et $2p$ 1289

1 Calcul de $\langle 1/R\rangle$, $\langle 1/R^2\rangle$ et $\langle 1/R^3\rangle$ 1289
2 Valeurs moyennes $\langle W_{mv}\rangle$ 1291
3 Valeurs moyennes $\langle W_D\rangle$ 1292
4 Calcul du coefficient ξ_{2p} associé à W_{SO} dans le niveau $2p$ 1292

C_{XII} Structure hyperfine et effet Zeeman du muonium et du positronium 1293

1 Structure hyperfine du niveau fondamental $1s$ 1293
2 Effet Zeeman du niveau fondamental $1s$ 1294

D_{XII} Influence du spin électronique sur l'effet Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène 1301

1 Introduction 1301
2 Diagrammes Zeeman des niveaux $1s$ et $2s$ 1302
3 Diagramme Zeeman du niveau $2p$ 1302
4 Effet Zeeman de la raie de résonance 1305

E_{XII} Effet Stark de l'atome d'hydrogène 1311

1 Effet Stark du niveau $n = 1$ 1311
2 Effet Stark du niveau $n = 2$ 1312

****

XIII MÉTHODES D'APPROXIMATION POUR LES PROBLÈMES DÉPENDANT DU TEMPS 1315

A Position du problème 1316
B Résolution approchée de l'équation de Schrödinger 1317
C Cas particulier important : perturbation sinusoïdale ou constante 1321
D Perturbation aléatoire 1332
E Comportement aux temps longs pour un atome à deux niveaux 1336

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1349

A_{XIII} Interaction d'un atome avec une onde électromagnétique 1351

1 Hamiltonien d'interaction. Règles de sélection 1352
2 Excitation non résonnante. Comparaison avec le modèle de l'électron élastiquement lié 1362
3 Excitation résonnante. Absorption et émission induite 1365

B_{XIII} Réponses linéaire et non linéaire d'un système à deux niveaux soumis a une perturbation sinusoïdale 1369

1 Description du modèle 1370
2 Résolution approchée des équations de Bloch du système 1373
3 Discussion physique 1376
4 Exercices d'application de ce complément 1385

C_{XIII} Oscillations d'un système entre deux états discrets sous l'effet d'une perturbation sinusoïdale résonnante 1387

1 Principe de la méthode : approximation séculaire 1387
2 Résolution du système d'équations 1388
3 Discussion physique 1389

D_{XIII} Désintégration d'un état discret couplé à un continuum d'états finals 1391

1 Position du problème 1391
2 Description du modèle considéré 1392
3 Approximation des temps courts. Lien avec la théorie des perturbations au premier ordre 1396
4 Une autre méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger 1398
5 Discussion physique 1399

E_{XIII} Perturbation aléatoire dépendant du temps, relaxation 1405

1 Evolution de l'opérateur densité 1406
2 Relaxation d'un ensemble de spins 1/2 1414
3 Conclusion 1424

F_{XIII} Exercices 1425

****

XIV SYSTÈMES DE PARTICULES IDENTIQUES 1435

A Position du problème 1436
B Opérateurs de permutation 1442
C Le postulat de symétrisation 1451
D Discussion physique 1460

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1473

A_{XIV} Atomes à plusieurs électrons. Configurations électroniques 1475

1 L'approximation du champ central 1475
2 Configurations électroniques des divers éléments 1479

B_{XIV} Niveaux d'énergie de l'atome d'Hélium : configurations, termes, multiplets 1483

1 Approximation du champ central. Configurations 1483
2 Effet de la répulsion électrostatique entre électrons : énergie d'échange, termes spectraux 1486
3 Niveaux de structure fine ; multiplets 1494

C_{XIV} Propriétés physiques d'un gaz d'électrons. Application aux solides **1499**
1 Electrons libres enfermés dans une "boîte" 1499
2 Electrons dans les solides 1509

D_{XIV} Exercices **1515**

****

APPENDICES **1525**

I Séries de Fourier et transformation de Fourier **1525**
1 Séries de Fourier 1525
2 Transformation de Fourier 1528

II La "fonction" δ de Dirac **1535**
1 Introduction ; principales propriétés 1535
2 La "fonction" δ et la transformation de Fourier 1540
3 Primitive et dérivées de la "fonction" δ 1541
4 La "fonction" δ dans l'espace à trois dimensions 1544

III Lagrangien et Hamiltonien en mécanique classique **1547**
1 Rappel des lois de Newton 1547
2 Fonction de Lagrange et équations de Lagrange 1550
3 Fonction de Hamilton et équations canoniques 1551
4 Exemples d'application du formalisme hamiltonien 1553
5 Principe de moindre action 1559

BIBLIOGRAPHIE DES TOMES I ET II **1565**

INDEX **1587**

Tome III

XV OPÉRATEURS DE CRÉATION ET D'ANNIHILATION POUR DES PARTICULES IDENTIQUES 1607

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1635

A_{XV} Particules et trous 1639

B_{XV} Gaz parfait en équilibre thermique ; fonctions de distribution quantiques 1643

C_{XV} Systèmes de bosons condensés, équation de Gross-Pitaevskii 1663

D_{XV} Équation de Gross-Pitaevskii dépendant du temps 1679

E_{XV} Systèmes de fermions, approximation de Hartree-Fock 1701

F_{XV} Fermions, Hartree-Fock dépendant du temps 1727

G_{XV} Fermions ou bosons : équilibre thermique en champ moyen 1737

H_{XV} Applications de la méthode du champ moyen à température non nulle 1761

****

XVI OPÉRATEUR CHAMP 1779

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1797

A_{XVI} Corrélations spatiales dans un gaz parfait de bosons ou de fermions 1799

B_{XVI} Fonctions de corrélation, fonctions de Green 1811

C_{XVI} Théorème de Wick 1831

****

XVII ÉTATS APPARIÉS DE PARTICULES IDENTIQUES 1843

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 1877

A_{XVII} Opérateur champ de paires de particules identiques 1879

B_{XVII} Energie moyenne dans un état apparié 1903

C_{XVII} Appariement de fermions, théorie BCS 1923

D_{XVII} Paires de Cooper 1963

E_{XVII} Bosons répulsifs condensés 1969

****

XVIII RAPPELS D'ÉLECTRODYNAMIQUE CLASSIQUE 1993

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 2013

A_{XVIII} Formulation lagrangienne de l'électrodynamique 2015

****

XIX QUANTIFICATION DU RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE 2033

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 2055

A_{XIX} Echanges d'impulsion entre atomes et photons 2057

B_{XIX} Moment cinétique du rayonnement 2083

C_{XIX} Echanges de moment cinétique entre atomes et photons 2097

****

XX ABSOPTION, ÉMISSION, ET DIFFUSION DE PHOTONS PAR UN ATOME 2109

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 2139

A_{XX} Exemple de processus multiphotonique : absorption à deux photons 2141

B_{XX} Photo-ionisation 2153

C_{XX} Atome à deux niveaux dans un champ monochromatique. Méthode de l'atome habillé 2173

D_{XX} Les déplacements lumineux : un outil pour manipuler les atomes et le champ 2197

E_{XX} Détection de paquets d'ondes à un ou deux photons, interférences 2209

****

XXI INTRICATION QUANTIQUE, MESURES, INÉGALITÉS DE BELL 2235

GUIDE DE LECTURE DES COMPLÉMENTS 2263

A_{XXI} Opérateur densité et corrélations ; séparabilité 2265

B_{XXI} Etats GHZ, échange d'intrication 2275

C_{XXI} Emergence d'une phase relative sous l'effet de processus de détection 2285

D_{XXI} Emergence d'une phase relative sur des condensats à spin, argument EPR et non-localité macroscopiques 2301

****

APPENDICES 2315

IV Intégrale de chemins de Feynman 2315

V Multiplicateurs de Lagrange 2329

VI Rappels de mécanique statistique quantique 2333

VII Transformée de Wigner 2347

BIBLIOGRAPHIE DU TOME III 2377

INDEX 2383

Chapitre VIII

Notions élémentaires sur la théorie quantique de la diffusion par un potentiel

A Introduction 931

A-1 Importance des phénomènes de collision 931

A-2 Diffusion par un potentiel 932

A-3 Définition de la section efficace de diffusion 934

A-4 Organisation de ce chapitre 935

B Etats stationnaires de diffusion. Calcul de la section efficace 936

B-1 Définition des états stationnaires de diffusion 936

B-2 Calcul de la section efficace à partir des courants de probabilité 940

B-3 Equation intégrale de la diffusion 943

B-4 Approximation de Born 946

C Diffusion par un potentiel central. Méthode des déphasages 949

C-1 Principe de la méthode des déphasages 949

C-2 Etats stationnaires d'une particule libre 950

C-3 Ondes partielles dans le potentiel $V(r)$ 956

C-4 Expression de la section efficace en fonction des déphasages 959

A. Introduction

A-1. Importance des phénomènes de collision

Un grand nombre d'expériences de physique, notamment en physique des hautes énergies, consistent à diriger un faisceau de particules (1) (obtenu par exemple à l'aide d'un accélérateur) sur une cible constituée de particules (2), et à étudier

les collisions qui en résultent : on détecte les différentes particules[1] qui composent l'état final du système, c'est-à-dire l'état après la collision (*cf.* Fig. 1), et on mesure leurs caractéristiques (direction d'émission, énergie, etc.). Le but d'une telle étude est évidemment de déterminer les interactions qui existent entre les diverses particules intervenant dans la collision.

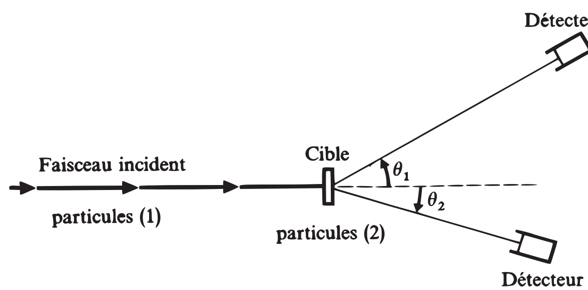


FIGURE *1 – Schéma d'une expérience de collision entre les particules (1) d'un faisceau incident et les particules (2) d'une cible. On a représenté sur la figure deux détecteurs mesurant le nombre de particules diffusées dans des directions faisant des angles* θ_1 *et* θ_2 *avec le faisceau incident.*

Les phénomènes observés sont parfois très complexes. Par exemple, si les particules (1) et (2) sont en fait composées de constituants plus fondamentaux (protons et neutrons pour les noyaux), ces derniers peuvent, lors de la collision, se redistribuer entre deux ou plusieurs particules finales composées, différentes des particules initiales ; on parle dans ce cas de "collisions de réarrangement". De plus, se manifeste à haute énergie la possibilité relativiste de "matérialisation" d'une partie de l'énergie : on assiste alors à la création de nouvelles particules, et l'état final peut en comprendre un grand nombre (d'autant plus grand que l'énergie du faisceau incident est plus élevée). De façon générale, on dit que les collisions donnent lieu à des *réactions*, que l'on note le plus souvent comme en chimie :

$$(1) + (2) \rightarrow (3) + (4) + (5) + ... \quad \text{(A-1)}$$

Parmi toutes les réactions possibles[2] dans des conditions données, on désigne sous le nom de *diffusions* celles dans lesquelles l'état final est constitué des mêmes particules (1) et (2) que l'état initial. De plus, une diffusion sera dite élastique si l'état interne d'aucune des particules ne change lors de la collision.

A-2. Diffusion par un potentiel

Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude de la diffusion élastique des particules incidentes (1) par les particules (2) de la cible. Si les lois de la mécanique

1. En pratique, il n'est pas toujours possible de détecter toutes les particules émises, et on doit souvent se contenter d'informations partielles sur le système final.

2. Les processus étudiés se produisant au niveau quantique, il n'est pas possible en général dé prévoir avec certitude quel état final va résulter d'une collision donnée ; on cherche seulement à prédire les probabilités des divers états possibles.

classique étaient applicables, il s'agirait de déterminer la déviation que subissent les trajectoires des particules incidentes sous l'effet des forces exercées par les particules (2). Il n'est bien sûr pas question, pour des processus qui se produisent à l'échelle atomique ou nucléaire, de traiter le problème par la mécanique classique : il faut étudier l'évolution de la fonction d'onde associée aux particules incidentes sous l'influence des interactions avec les particules de la cible [d'où l'expression de "diffusion" des particules (1) par les particules (2)]. Encore n'aborderons-nous pas cette étude dans toute sa généralité ; nous introduirons les hypothèses simplificatrices suivantes :

(*i*) Les particules (1) et (2) seront supposées sans spin. Ceci simplifie notablement la théorie, mais ne signifie pas que le spin des particules est sans importance dans les phénomènes de diffusion.

(*ii*) Nous ne tiendrons pas compte de la structure interne que présentent dans certains cas les particules (1) et (2). Les raisonnements qui suivent ne s'appliquent donc pas aux diffusions dites "inélastiques", pour lesquelles [l'état final étant toujours constitué des particules (1) et (2)] une fraction de l'énergie cinétique de (1) a été absorbée par les degrés de liberté internes de (1) et (2) *(cf.* par exemple l'expérience de Franck et Hertz) ; nous nous limiterons au cas des *diffusions élastiques*, qui n'affectent pas la structure interne éventuelle des particules.

(*iii*) Nous admettrons que la cible est suffisamment mince pour que l'on puisse négliger les processus de diffusion multiple, c'est-à-dire les processus au cours desquels une particule incidente déterminée subit plusieurs diffusions successives avant de sortir de la cible.

(*iv*) Nous négligerons toute cohérence entre les ondes diffusées par les différentes particules constituant la cible. Ceci est justifié lorsque l'extension des paquets d'ondes associés aux particules (1) est petite devant la distance moyenne entre particules (2). Nous nous intéressons donc uniquement au processus élémentaire de diffusion d'une particule (1) du faisceau par une particule (2) de la cible. Ceci exclut un certain nombre de phénomènes pourtant très intéressants, comme par exemple la diffusion cohérente par un cristal (diffraction de Bragg) ou celle de neutrons lents par les phonons d'un solide, qui fournissent de précieux renseignements sur la structure et la dynamique des réseaux cristallins. Dans le cas où l'on peut négliger ces effets de cohérence, le flux de particules détectées est simplement la somme des flux diffusés par chacune des $\mathcal{N}$ particules de la cible, c'est-à-dire $\mathcal{N}$ fois le flux diffusé par l'une quelconque d'entre elles (les dimensions de la cible étant très petites devant sa distance au détecteur, la position de la particule diffusante à l'intérieur de la cible est sans importance).

(*v*) Nous supposerons que les interactions entre particules (1) et (2) peuvent être décrites par une énergie potentielle $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ne dépendant que de la position relative $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ des deux particules. D'après le § B du Chapitre VII, nous sommes alors ramenés, dans le référentiel du centre de masse[3] des deux particules (1) et (2), à l'étude de *la diffusion par*

3. Pour interpréter les résultats obtenus dans des expériences de diffusion, il faut bien en-

le potentiel $V(\mathbf{r})$ *d'une particule unique*, la "particule relative", dont la masse μ est reliée aux masses m_1 et m_2 de (1) et (2) par la formule :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{A-2}$$

A-3. Définition de la section efficace de diffusion

Soit Oz la direction le long de laquelle arrivent les particules incidentes de masse μ (Fig. 2). Le potentiel $V(\mathbf{r})$ est localisé autour de l'origine O des coordonnées [qui est en fait le centre de masse des deux particules réelles (1) et (2)]. Nous noterons F_i le flux de particules dans le faisceau incident, c'est-à-dire le nombre de particules traversant par unité de temps une surface unité perpendiculaire à Oz qui serait placée dans la région des z très grands négatifs (le flux F_i est supposé suffisamment faible pour que les interactions entre les différentes particules du faisceau incident soient complètement négligeables).

On dispose, loin de la région où règne le potentiel et dans la direction repérée par les angles polaires θ et φ, un détecteur dont l'ouverture est vue de O sous l'angle solide $\mathrm{d}\Omega$ (le détecteur est situé à une distance de O grande devant les dimensions linéaires de la zone d'action du potentiel) ; on compte ainsi le nombre $\mathrm{d}n$ de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $\mathrm{d}\Omega$ autour de la direction (θ, φ).

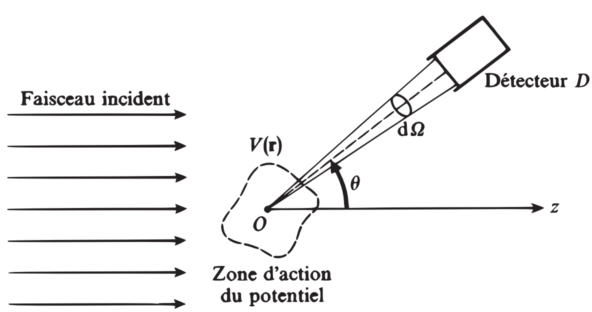


FIGURE 2 – *Le faisceau incident, dont le flux de particules est F_i, est parallèle à l'axe Oz ; il est supposé beaucoup plus large que la zone d'action du potentiel $V(\mathbf{r})$, centrée en O. Loin de cette zone d'action, on dispose un détecteur D mesurant le nombre dn de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $\mathrm{d}\Omega$, centré autour de la direction d'angles polaires θ et φ. Le nombre dn est proportionnel à F_i et à $\mathrm{d}\Omega$; le coefficient de proportionnalité $\sigma(\theta, \varphi)$ est par définition la "section efficace" de diffusion dans la direction (θ, φ).*

$\mathrm{d}n$ est évidemment proportionnel à $\mathrm{d}\Omega$ et au flux incident F_i ; nous désignerons par $\sigma(\theta, \varphi)$ le coefficient de proportionnalité entre $\mathrm{d}n$ et $F_i\,\mathrm{d}\Omega$:

$$\boxed{\mathrm{d}n = F_i\,\sigma(\theta, \varphi)\mathrm{d}\Omega} \tag{A-3}$$

tendu revenir au référentiel lié au laboratoire. Le passage d'un référentiel à l'autre est un problème simple de cinématique que nous n'aborderons pas ici. Voir par exemple Messiah (1.17), Vol. I, Chap X, § 7.

Les dimensions de $\mathrm{d}n$ et F_i étant respectivement T^{-1} et $(L^2T)^{-1}$, $\sigma(\theta,\varphi)$ est homogène à une surface ; $\sigma(\theta,\varphi)$ est appelé *section efficace différentielle de diffusion* dans la direction (θ,φ). On mesure fréquemment les sections efficaces en barns ou en sous-multiples du barn :

$$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2 \tag{A-4}$$

On peut interpréter la définition A-3 de la façon suivante : le nombre de particules arrivant par unité de temps au détecteur est égal au nombre de particules qui traverseraient par unité de temps une surface $\sigma(\theta,\varphi)\,\mathrm{d}\Omega$ disposée normalement à Oz dans le faisceau incident.

On définit également la *section efficace totale de diffusion* σ par la formule :

$$\sigma = \int \sigma(\theta,\varphi)\,\mathrm{d}\Omega \tag{A-5}$$

Remarques:

(i) La définition A-3, où $\mathrm{d}n$ est proportionnel à $\mathrm{d}\Omega$, implique que seules sont prises en compte les particules diffusées, dont le flux tombant sur un détecteur D donné [de surface fixée et placé dans la direction (θ,φ)] est inversement proportionnel au carré de la distance entre D et O (cette propriété est caractéristique d'un flux diffusé). En pratique, le faisceau incident est limité latéralement [sa largeur restant toutefois très grande devant l'extension de la zone d'action de $V(\mathbf{r})$], et le détecteur est placé hors de son trajet, de façon à ne recevoir que les particules diffusées. Bien sûr, un tel montage ne permet pas de mesurer la section efficace dans la direction $\theta = 0$ (direction avant), qui ne peut être obtenue que par extrapolation à partir des valeurs de $\sigma(\theta,\varphi)$ pour θ petit.

(ii) La notion de section efficace n'est pas limitée au cas des diffusions élastiques : on définit de manière analogue des sections efficaces de réaction.

A-4. Organisation de ce chapitre

Le § B est consacré à l'étude succincte de la diffusion par un potentiel $V(\mathbf{r})$ quelconque (décroissant cependant plus vite que $1/r$ à l'infini) : nous introduisons tout d'abord, dans le § B-1, les notions fondamentales d'état stationnaire de diffusion et d'amplitude de diffusion ; puis nous montrons (§ B-2) comment la connaissance du comportement asymptotique des fonctions d'onde associées aux états stationnaires de diffusion permet d'obtenir les sections efficaces de diffusion ; nous discutons ensuite de manière plus précise, au § B-3, l'existence de ces états stationnaires de diffusion à partir de l'équation intégrale de la diffusion ; enfin (§ B-4) une résolution approchée de cette équation, valable pour des potentiels faibles, conduit à l'approximation de Born, dans laquelle la section efficace est très simplement reliée à la transformée de Fourier du potentiel.

Lorsque le potentiel $V(\mathbf{r})$ est un potentiel central $V(r)$, les méthodes générales décrites au § B restent bien sûr applicables, mais on leur préfère le plus souvent la méthode des déphasages, qui est exposée au § C. Cette méthode est basée (§ C-1) sur la comparaison entre les états stationnaires de moment cinétique bien défini

dans le potentiel $V(r)$ (que nous appellerons "ondes partielles") et leurs analogues en l'absence de potentiel ("ondes sphériques libres"). Aussi commençons-nous par étudier, au § C-2, les propriétés essentielles des états stationnaires d'une particule libre, et plus particulièrement celles des ondes sphériques libres ; ensuite (§ C-3), nous montrons que la différence entre une onde partielle dans le potentiel $V(r)$ et l'onde sphérique libre de même moment cinétique l est caractérisée par un "déphasage" δ_l ; il suffit alors de savoir comment les états stationnaires de diffusion peuvent être construits à partir des ondes partielles pour obtenir l'expression des sections efficaces en fonction des déphasages (§ C-4).

B. Etats stationnaires de diffusion. Calcul de la section efficace

Pour décrire quantiquement le processus de diffusion d'une particule incidente donnée par le potentiel $V(\mathbf{r})$, il faut étudier le comportement au cours du temps du paquet d'ondes représentant l'état de la particule. Les caractéristiques de ce paquet d'ondes sont supposées connues pour les temps t grands et négatifs, où la particule se trouve dans la région négative lointaine de l'axe Oz et n'a pas encore été affectée par le potentiel $V(\mathbf{r})$. On sait que l'évolution ultérieure du paquet d'ondes s'obtient immédiatement si on l'exprime comme une superposition d'états stationnaires. C'est pourquoi nous allons étudier tout d'abord l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}) \tag{B-1}$$

où :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} \tag{B-2}$$

décrit l'énergie cinétique de la particule.

En fait, pour simplifier les calculs, nous allons raisonner directement sur les états stationnaires et non sur des paquets d'ondes. Nous avons déjà utilisé ce procédé au Chapitre I, dans l'étude des potentiels "carrés" à une dimension (§ D-2 et Complément $\mathrm{H_I}$) ; il consiste à considérer un état stationnaire comme représentant un fluide de probabilité en régime d'écoulement permanent, et à étudier la structure des courants de probabilité correspondants. Bien entendu, ces raisonnements simplifiés ne sont pas rigoureux : il resterait à montrer qu'ils conduisent aux mêmes résultats que l'approche correcte du problème, basée sur des paquets d'ondes ; nous admettrons ce point, ce qui nous permettra de développer plus facilement certaines idées générales, en évitant de les noyer dans des calculs compliqués[4].

B-1. Définition des états stationnaires de diffusion

B-1-a. Equation aux valeurs propres de l'hamiltonien

L'équation de Schrödinger décrivant l'évolution de la particule dans le potentiel $V(\mathbf{r})$ admet des solutions d'énergie E bien définie (états stationnaires) :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{B-3}$$

4. La démonstration a été faite dans le Complément $\mathrm{J_I}$ pour un problème particulier à une dimension ; nous avons alors vérifié qu'on obtient les mêmes résultats en calculant le courant de probabilité associé à un état stationnaire de diffusion, ou en étudiant l'évolution d'un paquet d'ondes décrivant une particule qui subit une collision.

où $\varphi(\mathbf{r})$ est solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}) = E\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{B-4}$$

Nous allons supposer que le potentiel $V(\mathbf{r})$ décroît à l'infini plus vite que $1/r$. Remarquons que cette hypothèse exclut le potentiel coulombien ; celui-ci nécessite un traitement particulier, que nous n'aborderons pas ici.

Nous ne nous intéressons qu'aux solutions de (B-4) associées à une énergie E positive ; E est égale à l'énergie cinétique de la particule incidente avant qu'elle n'ait abordé la zone d'action du potentiel. Nous poserons :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{B-5}$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu}U(\mathbf{r}) \tag{B-6}$$

de sorte que (B-4) s'écrit :

$$\left[\Delta + k^2 - U(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}) = 0 \tag{B-7}$$

Pour chaque valeur de k (c'est-à-dire de l'énergie E), l'équation (B-7) admet une infinité de solutions (les valeurs propres positives de l'hamiltonien H sont infiniment dégénérées). Comme dans les problèmes de potentiels "carrés" à une dimension (*cf.* Chap. I, § D-2, et Complément H_I), il nous faut choisir, parmi ces solutions, celle qui correspond au problème physique étudié (par exemple, quand nous voulions déterminer la probabilité pour qu'une particule d'énergie donnée franchisse une barrière de potentiel à une dimension, nous choisissions l'état stationnaire comportant seulement une onde transmise dans la région située après la barrière). Ici, ce choix s'avère plus compliqué, car la particule évolue dans l'espace à trois dimensions et le potentiel $V(\mathbf{r})$ a une forme a priori quelconque. Nous allons donc préciser, en utilisant de manière intuitive les propriétés des paquets d'ondes, les conditions qu'il faut imposer aux solutions de l'équation (B-7) pour qu'elles puissent être utilisées dans la description d'un processus de diffusion. Nous appellerons *états stationnaires de diffusion* les états propres de l'hamiltonien vérifiant ces conditions, et nous noterons $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ les fonctions d'onde associées.

B-1-b. Forme asymptotique des états stationnaires de diffusion. Amplitude de diffusion

Pour t grand négatif, la particule considérée est libre [$V(\mathbf{r})$ est pratiquement nul si l'on se place suffisamment loin du point O], et son état est représenté par un paquet d'ondes planes ; par conséquent, la fonction d'onde stationnaire que nous cherchons doit comporter un terme en e^{ikz}, k étant la constante qui figure dans l'équation (B-7). Lorsque le paquet d'ondes aborde la région où règne le potentiel $V(\mathbf{r})$, sa structure est profondément modifiée et son évolution compliquée. Cependant, pour t grand positif, il est sorti de cette région et présente à nouveau une forme simple : il s'est alors scindé en un paquet d'ondes transmises poursuivant leur propagation le long de Oz dans le sens positif (donc en e^{ikz}) et un paquet d'ondes diffusées. Par conséquent, la fonction d'onde $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ représentant l'état

stationnaire de diffusion associé à une énergie $E = \hbar^2k^2/2\mu$ donnée doit s'obtenir en superposant l'onde plane e^{ikz} et une onde diffusée (nous laissons de côté le problème de la normalisation).

La structure de l'onde diffusée dépend évidemment du potentiel $V(\mathbf{r})$. Toutefois, sa forme asymptotique (valable loin de la région d'action du potentiel) est simple ; en raisonnant par analogie avec l'optique ondulatoire, on comprend que l'onde diffusée doit présenter, pour r grand, les caractéristiques suivantes :

(i) Dans une direction donnée (θ, φ), sa dépendance radiale doit être en e^{ikr}/r. En effet, c'est une onde divergente (ou "sortante") de même énergie que l'onde incidente. Le facteur $1/r$ provient des trois dimensions de l'espace : $(\Delta + k^2)\mathrm{e}^{ikr}$ n'est pas nul, alors que :

$$(\Delta + k^2)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} = 0 \text{ pour } r \geq r_0 \text{ positif quelconque} \tag{B-8}$$

(en optique, le facteur $1/r$ assure que le flux total d'énergie à travers une sphère de rayon r est indépendant de r pour r grand ; en mécanique quantique, c'est le flux de probabilité à travers cette sphère qui ne dépend pas de r).

(ii) La diffusion n'étant en général pas isotrope, l'amplitude de l'onde sortante dépend de la direction (θ, φ) que l'on considère.

Finalement, l'état stationnaire de diffusion $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ est par définition la solution de l'équation (B-7) dont le comportement asymptotique est de la forme

$$\boxed{v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} \mathrm{e}^{ikz} + f_k(\theta, \varphi)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}} \tag{B-9}$$

Dans cette expression, seule la fonction $f_k(\theta, \varphi)$, que l'on appelle *l'amplitude de diffusion*, dépend du potentiel $V(\mathbf{r})$. On peut montrer (*cf.* § B-3) que l'équation (B-7) admet effectivement, pour chaque valeur de k,une solution et une seule qui vérifie la condition (B-9).

Remarques:

(i) Nous avons déjà signalé que, pour obtenir simplement l'évolution dans le temps du paquet d'ondes représentant l'état de la particule incidente, il faut le développer, non pas sur la base des ondes planes, mais sur celle des états propres de l'hamiltonien total H. Considérons donc une fonction d'onde de la forme [5] :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty \mathrm{d}k\, g(k)\, v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})\, \mathrm{e}^{-iE_kt/\hbar} \tag{B-10}$$

où :

$$E_k = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu} \tag{B-11}$$

5. En réalité, il faudrait aussi superposer des ondes planes correspondant à des vecteurs d'onde k de directions légèrement différentes, car le paquet d'ondes incident est limité dans les directions perpendiculaires à Oz. Nous ne nous intéressons ici pour simplifier qu'à la dispersion en énergie (qui se traduit alors par une limitation de l'extension du paquet d'ondes le long de Oz).

et où la fonction $g(k)$, que nous prendrons réelle pour simplifier, présente un pic prononcé en $k = k_0$ et s'annule pratiquement en dehors de ce pic ; $\psi(\mathbf{r}, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger, et peut donc décrire correctement l'évolution dans le temps de la particule. Reste à nous assurer que cette fonction vérifie bien les conditions aux limites imposées par le problème physique particulier que nous étudions. Asymptotiquement, elle se présente d'après (B-9) comme la somme d'un paquet d'ondes planes et d'un paquet d'ondes diffusées :

$$\psi(\mathbf{r}, t) \underset{r \to \infty}{\sim} \int_0^\infty \mathrm{d}k\, g(k)\, \mathrm{e}^{ikz}\, \mathrm{e}^{-iE_k t/\hbar} + \int_0^\infty \mathrm{d}k\, g(k)\, f_k(\theta, \varphi) \frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \mathrm{e}^{-iE_k t/\hbar} \tag{B-12}$$

La position du maximum de chacun de ces paquets peut être obtenue par la condition de phase stationnaire (*cf.* Chap. I, § C-2). Un calcul simple donne ainsi pour le paquet d'ondes planes :

$$z_M(t) = v_G t \tag{B-13}$$

avec :

$$v_G = \frac{\hbar k_0}{\mu} \tag{B-14}$$

Quant au paquet diffusé, son maximum dans la direction (θ, φ) se trouve à la distance du point O donnée par :

$$r_M(\theta, \varphi; t) = -\alpha'_{k_0}(\theta, \varphi) + v_G t \tag{B-15}$$

où $\alpha'_k(\theta, \varphi)$ est la dérivée par rapport à k de l'argument de l'amplitude de diffusion $f_k(\theta, \varphi)$. Notons que les formules (B-13) et (B-15) ne sont valables que dans la région asymptotique, c'est-à-dire pour $|t|$ grand.

Pour t grand et négatif, il n'y a pas de paquet diffusé ; en effet, d'après (B-15), les ondes qui le composent interfèrent constructivement pour des valeurs de r négatives, et donc situées en dehors du domaine de variation accessible à r. Seul existe alors le paquet d'ondes planes qui, d'après (B-13), se dirige vers la région d'interaction à la vitesse de groupe v_G. Pour t grand positif, les deux paquets sont effectivement présents ; le premier s'éloigne le long de la partie positive de l'axe Oz, prolongeant le paquet incident ; le second diverge dans toutes les directions de l'espace. La condition asymptotique (B-9) permet donc bien de décrire le processus de diffusion.

(ii) L'extension spatiale Δz du paquet d'ondes (B-10) est reliée à la dispersion en impulsion $\hbar\Delta k$ par la relation :

$$\Delta z \simeq \frac{1}{\Delta k} \tag{B-16}$$

Nous supposerons Δk suffisamment petit pour que Δz soit grand devant les dimensions linéaires de la zone d'action du potentiel. Dans ces conditions, le paquet d'ondes se dirigeant à la vitesse v_G vers le point O (Fig. 3) mettra un temps :

$$\Delta T \simeq \frac{\Delta z}{v_G} \simeq \frac{1}{v_G \Delta k} \tag{B-17}$$

à traverser cette zone. Fixons l'origine des temps à l'instant où le centre du paquet d'ondes incident atteint le point O. Il n'existe d'ondes diffusées que pour $t \gtrsim -\Delta T/2$, après que le front avant du paquet d'ondes incident ait abordé la zone d'action du potentiel ; pour $t = 0$, la partie la plus éloignée du paquet d'ondes diffusé est à une distance de l'ordre de $\Delta z/2$ du point O.

Considérons maintenant un problème a priori différent, dans lequel on aurait un potentiel dépendant du temps, obtenu en multipliant $V(\mathbf{r})$ par une fonction $f(t)$ qui croît lentement de 0 a 1 entre $t = -\Delta T/2$ et $t = 0$; pour t très inférieur à $-\Delta T/2$, le potentiel est nul, et nous supposerons que l'état de la particule est représenté par une onde plane (remplissant tout l'espace). Cette onde plane ne commence à être modifiée que pour $t \simeq -\Delta T/2$ et, à l'instant $t = 0$, l'allure des ondes diffusées est semblable à celle du cas précédent.

On conçoit donc qu'il y ait une certaine analogie entre les deux problèmes différents que nous venons de décrire : d'une part, diffusion par un potentiel constant d'un paquet d'ondes incident dont l'amplitude au point O croît régulièrement entre les instants $-\Delta T/2$ et zéro ; d'autre part, diffusion d'une onde plane d'amplitude constante par un potentiel que l'on "branche" lentement sur le même intervalle de temps $[-\Delta T/2, 0]$.

Si $\Delta k \to 0$, le paquet d'ondes (B-10) tend vers un état stationnaire de diffusion $[g(k)$ tend vers $\delta(k - k_0)]$; par ailleurs, d'après (B-17), ΔT devient infini et le branchement du potentiel associé à la fonction $f(t)$ devient infiniment lent (on l'appelle souvent pour cette raison "branchement adiabatique"). La discussion précédente, bien que très qualitative, permet ainsi de se représenter un état stationnaire de diffusion comme résultant du branchement adiabatique du potentiel diffuseur sur une onde plane libre. On peut préciser cette interprétation en étudiant de façon plus détaillée l'évolution de l'onde plane initiale dans le potentiel $f(t)V(\mathbf{r})$.

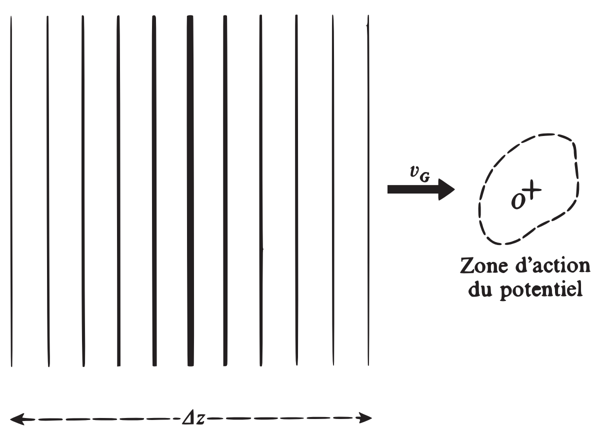


FIGURE *3 – Le paquet d'ondes incident, de longueur Δz, se dirige à la vitesse v_0 vers le potentiel $V(\mathbf{r})$; il interagit avec le potentiel pendant un temps de l'ordre de $\Delta T = \Delta z/v_G$ (la dimension de la zone d'action du potentiel est supposée négligeable devant Δz).*

B-2. Calcul de la section efficace à partir des courants de probabilité

B-2-a. Fluide de probabilité associe a un état stationnaire de diffusion

Pour évaluer la section efficace de diffusion, il faudrait en toute rigueur étudier la diffusion d'un paquet d'ondes incident par le potentiel $V(\mathbf{r})$. Toutefois, on

peut obtenir beaucoup plus simplement le résultat en raisonnant sur les états stationnaires de diffusion ; on considère un tel état comme décrivant un *fluide de probabilité en régime d'écoulement permanent*, et l'on calcule la section efficace à partir du courant incident et du courant diffusé. Cette méthode est, comme nous l'avons déjà signalé, analogue à celle que nous avons utilisée dans les problèmes de barrières "carrées" à une dimension : dans ces problèmes, le rapport entre le courant réfléchi (ou transmis) et le courant incident donne directement le coefficient de réflexion (ou de transmission).

Nous allons donc calculer les contributions de l'onde incidente et de l'onde diffusée au courant de probabilité dans un état stationnaire de diffusion. Rappelons l'expression du courant $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ associé à une fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu}\mathrm{Re}\left[\varphi^*(\mathbf{r})\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\varphi(\mathbf{r})\right] \tag{B-18}$$

B-2-b. Courant incident et courant diffusé

Le courant incident $\mathbf{J}_i$ s'obtient en remplaçant, dans (B-18), $\varphi(\mathbf{r})$ par l'onde plane e^{ikz} ; $\mathbf{J}_i$ est donc dirigé suivant l'axe Oz, dans le sens positif, et son module vaut :

$$|\mathbf{J}_i| = \frac{\hbar k}{\mu} \tag{B-19}$$

L'onde diffusée étant exprimée dans la formule (B-9) en coordonnées sphériques, nous allons calculer les composantes du courant diffusé $\mathbf{J}_d$ sur les axes locaux définis par ce système de coordonnées. Rappelons que les composantes correspondantes de l'opérateur $\boldsymbol{\nabla}$ sont :

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\nabla})_r &= \frac{\partial}{\partial r}\\ (\boldsymbol{\nabla})_\theta &= \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\\ (\boldsymbol{\nabla})_\varphi &= \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned} \tag{B-20}$$

En prenant pour $\varphi(\mathbf{r})$, dans la formule (B-18), la fonction $f_k(\theta,\varphi)\mathrm{e}^{ikr}/r$, on obtient facilement le courant diffusé dans la région asymptotique :

$$\begin{aligned}(\mathbf{J}_d)_r &= \frac{\hbar k}{\mu}\frac{1}{r^2}|f_k(\theta,\varphi)|^2\\ (\mathbf{J}_d)_\theta &= \frac{\hbar}{\mu}\frac{1}{r^3}\mathrm{Re}\left[\frac{1}{i}f_k^*(\theta,\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta}f_k(\theta,\varphi)\right]\\ (\mathbf{J}_d)_\varphi &= \frac{\hbar}{\mu}\frac{1}{r^3\sin\theta}\mathrm{Re}\left[\frac{1}{i}f_k^*(\theta,\varphi)\frac{\partial}{\partial\varphi}f_k(\theta,\varphi)\right]\end{aligned} \tag{B-21}$$

Comme r est grand, $(\mathbf{J}_d)_\theta$ et $(\mathbf{J}_d)_\varphi$ sont négligeables devant $(\mathbf{J}_d)_r$, et le courant diffusé est pratiquement radial.

B-2-c. Expression de la section efficace

Le faisceau incident est composé de particules indépendantes, que nous supposons toutes préparées de la même façon ; envoyer un grand nombre de ces particules revient à effectuer un grand nombre de fois la même expérience sur une particule dont l'état est à chaque fois le même. Si cet état est $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$, on conçoit que le flux incident F_i, c'est-à-dire le nombre de particules du faisceau incident qui franchissent par unité de temps une surface unité perpendiculaire à Oz, soit proportionnel au flux du vecteur $\mathbf{J}_i$ à travers cette surface, c'est-à-dire d'après (B-19) :

$$F_i = C|\mathbf{J}_i| = C\frac{\hbar k}{\mu} \tag{B-22}$$

Le nombre dn de particules qui frappent par unité de temps l'ouverture utile du détecteur (Fig. 2) est, de la même façon, proportionnel au flux du vecteur $\mathrm{J_d}$ à travers la surface dS limitant cette ouverture [la constante de proportionnalité C étant la même qu'en (B-22)] :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}n &= C\ \mathbf{J}_d \cdot \mathrm{d}\mathbf{S} = C\ (\mathbf{J}_d)_r r^2\,\mathrm{d}\Omega \\ &= C\ \frac{\hbar k}{\mu}\ |f_k(\theta,\varphi)|^2\ \mathrm{d}\Omega \end{aligned} \tag{B-23}$$

On voit que dn est indépendant de r pourvu que r soit suffisamment grand.

Si l'on reporte les formules (B-22) et (B-23) dans la définition (A-3) de la section efficace différentielle $\sigma(\theta,\varphi)$, on obtient :

$$\boxed{\sigma(\theta,\varphi) = |f_k(\theta,\varphi)|^2} \tag{B-24}$$

La section efficace différentielle est donc simplement donnée par le carré du module de l'amplitude de diffusion.

B-2-d. Interférences entre l'onde plane et l'onde diffusée

Dans les paragraphes précédents, nous avons négligé une contribution au courant associé à $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ dans la région asymptotique : celle qui provient de l'interférence entre l'onde plane e^{ikz} et l'onde diffusée, et qui s'obtient en remplaçant dans (B-18) $\varphi^*(\mathbf{r})$ par e^{-ikz} et $\varphi(\mathbf{r})$ par $f_k(\theta,\varphi)\mathrm{e}^{ikr}/r$, et vice versa.

On peut se convaincre cependant que ces termes d'interférence n'interviennent pas lorsqu'on s'intéresse à la diffusion dans une direction autre que la direction avant ($\theta = 0$). Reprenons pour cela la description de la collision en termes de paquets d'ondes (Fig. 4), et tenons compte du fait qu'en pratique, le paquet d'ondes a toujours une extension latérale finie. Initialement, le paquet d'ondes incident se dirige vers la zone d'action de $V(\mathbf{r})$ (Fig. 4a). Après la collision (Fig. 4b), on se trouve en présence d'un paquet d'ondes planes provenant simplement de la propagation du paquet d'ondes incident (comme si le potentiel diffuseur était nul) et d'un paquet d'ondes diffusées s'éloignant du point O dans toutes les directions. L'onde transmise résulte donc de l'interférence des deux types d'ondes, planes et sphériques. En général cependant, on place le détecteur D hors du faisceau, de façon qu'il ne soit pas frappé par les particules transmises ; on n'observe alors que le paquet d'ondes diffusées et il n'est pas nécessaire de tenir compte des termes d'interférence que nous venons de mentionner.

Il ressort cependant de la Figure 4b que l'interférence entre le paquet d'ondes planes et le paquet d'ondes diffusées ne peut être négligée dans la direction avant, où ils occupent une même région de l'espace. Le paquet d'ondes transmis résulte de cette interférence.

D'autre part, il doit avoir une amplitude plus faible que le paquet incident, puisqu'il y a conservation de la probabilité totale, c'est-à-dire conservation du nombre de particules : les particules diffusées dans toutes les directions de l'espace autres que la direction avant quittent le faisceau, dont l'intensité est ainsi atténuée après traversée de la cible. C'est donc l'interférence destructive entre le paquet d'ondes planes et le paquet d'ondes diffusées vers l'avant qui assure la conservation globale du nombre total de particules.

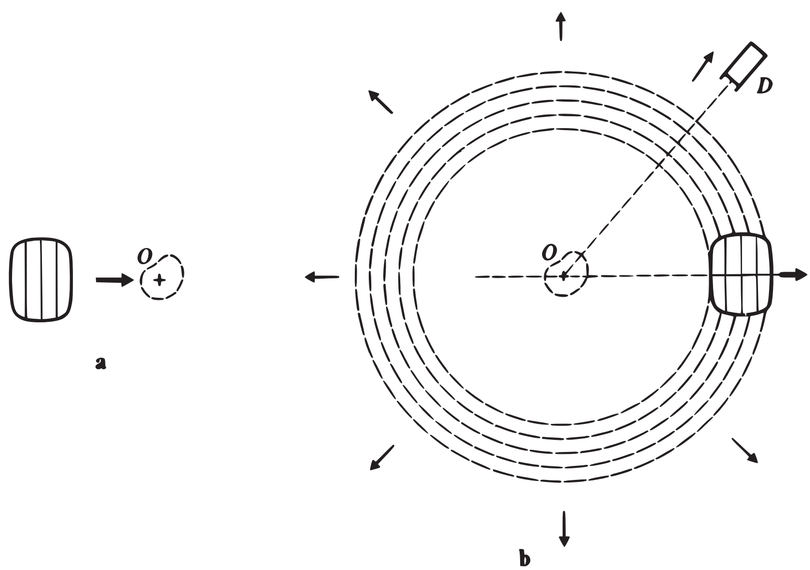


FIGURE 4 – *Avant la collision (fig. a), le paquet d'ondes incident se dirige vers la zone d'action du potentiel. Après la collision (fig. b), on se trouve en présence d'un paquet d'ondes planes et d'un paquet d'ondes sphériques diffusées par le potentiel (traits tiretés sur la figure). Ces ondes interfèrent dans la direction avant de façon destructive (conservation de la probabilité totale) ; le détecteur D est placé dans une direction latérale, et n'est sensible qu'aux ondes diffusées.*

B-3. Equation intégrale de la diffusion

Nous nous proposons d'indiquer maintenant, de façon plus précise qu'au § B-1-b, comment on peut démontrer l'existence de fonctions d'onde stationnaires ayant un comportement asymptotique de la forme (B-9). Nous allons pour cela écrire l'équation intégrale de la diffusion, dont les solutions sont précisément les fonctions d'onde des états stationnaires de diffusion.

Reprenons l'équation aux valeurs propres de H [formule (B-7)] et mettons-la sous la forme :

$$(\Delta + k^2)\,\varphi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\,\varphi(\mathbf{r}) \tag{B-25}$$

Supposons (nous verrons plus loin que c'est effectivement le cas) que l'on

connaisse une fonction $G(\mathbf{r})$ telle que :

$$(\Delta + k^2)\, G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \tag{B-26}$$

[$G(\mathbf{r})$ est appelée “fonction de Green” de l'opérateur $\Delta + k^2$]. Alors, toute fonction $\varphi(\mathbf{r})$ qui vérifie :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) + \int \mathrm{d}^3r'\; G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\; U(\mathbf{r}')\; \varphi(\mathbf{r}') \tag{B-27}$$

où $\varphi_0(\mathbf{r})$ est solution de l'équation libre :

$$(\Delta + k^2)\varphi_0(\mathbf{r}) = 0 \tag{B-28}$$

La fonction $\varphi(\mathbf{r})$ satisfait à l'équation différentielle (B-25). En effet, appliquons l'opérateur $\Delta + k^2$ aux deux membres de (B-27) ; compte tenu de (B-28), nous obtenons :

$$(\Delta + k^2)\varphi(\mathbf{r}) = (\Delta + k^2) \int \mathrm{d}^3r' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, U(\mathbf{r}')\, \varphi(\mathbf{r}') \tag{B-29}$$

Admettons qu'on puisse faire passer l'opérateur dans l'intégrale. Il agit alors seulement sur la variable $\mathbf{r}$ et donnera d'après (B-26) :

$$\begin{aligned}(\Delta + k^2)\varphi(\mathbf{r}) &= \int \mathrm{d}^3r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, U(\mathbf{r}')\, \varphi(\mathbf{r}') \\ &= U(\mathbf{r})\, \varphi(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{B-30}$$

Inversement, on peut montrer que toute solution de (B-25) vérifie (B-27) [6]. On peut donc remplacer l'équation différentielle (B-25) par l'équation intégrale (B-27).

Nous allons voir qu'il est souvent plus facile de raisonner sur l'équation intégrale. Son principal avantage vient de ce que, en choisissant $\varphi_0(\mathbf{r})$ et $G(\mathbf{r})$ de façon adéquate, on peut incorporer dans l'équation le comportement asymptotique désiré : ainsi, une seule équation intégrale, dite *équation intégrale de la diffusion*, devient l'équivalent de l'équation différentielle (B-25) et de la condition asymptotique (B-9).

Considérons tout d'abord l'équation (B-26). Elle implique que $(\Delta + k^2)G(\mathbf{r})$ doit être identiquement nul dans toute région de l'espace excluant l'origine [ce qui, d'après (B-8), est le cas de e^{ikr}/r] ; de plus, d'après la formule (61) de l'Appendice II, $G(\mathbf{r})$ doit se comporter, pour r tendant vers zéro, comme $-1/4\pi r$. Effectivement, il est facile de montrer que les fonctions :

$$G_\pm(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\,\frac{\mathrm{e}^{\pm ikr}}{r} \tag{B-31}$$

sont solutions de l'équation (B-26). En effet :

$$\begin{aligned}\Delta G_\pm(\mathbf{r}) = {} & \mathrm{e}^{\pm ikr} \Delta \left(-\frac{1}{4\pi r}\right) - \frac{1}{4\pi r} \Delta \left(\mathrm{e}^{\pm ikr}\right) \\ & + 2\left[\boldsymbol{\nabla}\left(-\frac{1}{4\pi r}\right)\right] \cdot \left[\boldsymbol{\nabla} \mathrm{e}^{\pm ikr}\right]\end{aligned} \tag{B-32}$$

6. On le comprend intuitivement si l'on considère $U(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$ comme un second membre d'équation différentielle : la solution générale de (B-25) s'obtient alors en ajoutant à la solution générale de l'équation sans second membre une solution particulière de l'équation complète [deuxième terme de (B-27)].

Un calcul simple donne alors (*cf.* Appendice II) :

$$\Delta G_{\pm}(\mathbf{r}) = -k^2 G_{\pm}(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) \tag{B-33}$$

ce qui démontre le résultat annoncé ; G_+ et G_- sont appelées respectivement “fonctions de Green sortante et entrante”.

La forme même du comportement asymptotique (B-9) que l'on veut obtenir suggère de choisir pour $\varphi_0(\mathbf{r})$ l'onde plane incidente e^{ikz} et pour $G(\mathbf{r})$ la fonction de Green sortante $G_+(\mathbf{r})$. Nous allons effectivement montrer que l'équation intégrale de la diffusion s'écrit :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{ikz} + \int \mathrm{d}^3r' G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, U(\mathbf{r}')\, v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \tag{B-34}$$

c'est-à-dire que les solutions de (B-34) ont le comportement asymptotique (B-9).

Plaçons-nous pour cela en un point M (position $\mathbf{r}$) très éloigné des divers points P (position $\mathbf{r}'$) de la zone d'action du potentiel, dont les dimensions linéaires sont de l'ordre[7] de L (Fig. 5) :

$$\begin{aligned} r &\gg L \\ r' &\lesssim L \end{aligned} \tag{B-35}$$

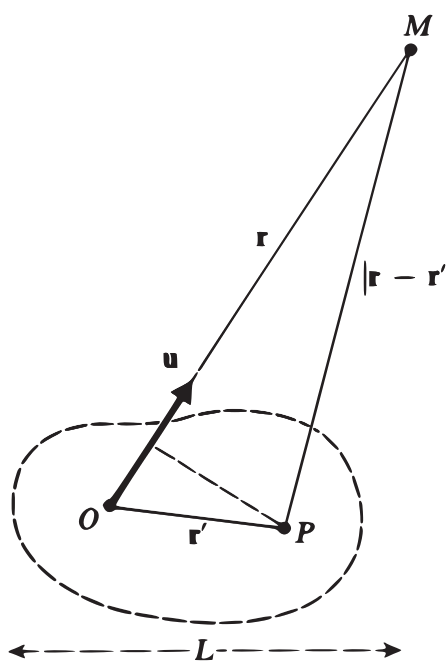


FIGURE 5 – *Calcul approché de la distance $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ entre un point M très éloigné de O et un point P situé dans la zone d'action du potentiel (les dimensions de cette zone d'action sont de l'ordre de L).*

L'angle entre MO et MP étant très petit, la longueur MP, c'est-à-dire $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$, est à une très bonne approximation égale à la projection de MP sur MO :

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \simeq r - \mathbf{u}\cdot\mathbf{r}' \tag{B-36}$$

7. Rappelons que nous avons explicitement supposé que $U(\mathbf{r})$ décroît à l'infini plus vite que $1/r$.

où $\mathbf{u}$ désigne le vecteur unitaire dans la direction de $\mathbf{r}$. On en déduit que, pour r grand :

$$G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \underset{r\to\infty}{\sim} -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\mathrm{e}^{-ik\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'} \tag{B-37}$$

En reportant cette expression dans l'équation (B-34), on obtient le comportement asymptotique de $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$:

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} \mathrm{e}^{ikz} - \frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\int \mathrm{d}^3r'\mathrm{e}^{-ik\,\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'}U(\mathbf{r}')\,v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \tag{B-38}$$

qui est bien de la forme (B-9) puisque l'intégrale n'est plus fonction de la distance $r = OM$ mais seulement (par l'intermédiaire du vecteur unitaire $\mathbf{u}$) des angles polaires θ et φ repérant la direction du vecteur $\mathbf{OM}$. Il suffit donc de poser :

$$f_k(\theta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r'\mathrm{e}^{-ik\,\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'}\,U(\mathbf{r}')\,v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \tag{B-39}$$

pour retrouver exactement l'expression (B-9).

En définitive, les solutions de l'équation intégrale de la diffusion (B-34) sont bien les états stationnaires de diffusion [8].

Remarque:

Il est souvent commode de définir le *vecteur d'onde incident* $\mathbf{k}_i$ comme le vecteur de module k dirigé suivant l'axe Oz du faisceau, de sorte que :

$$\mathrm{e}^{ikz} = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} \tag{B-40}$$

De même, le vecteur $\mathbf{k}_d$ de même module k que le vecteur d'onde incident mais dont la direction est repérée par les angles θ et φ est appelé *vecteur d'onde diffusé* dans la direction (θ,φ) :

$$\mathbf{k}_d = k\,\mathbf{u} \tag{B-41}$$

Enfin, le *vecteur d'onde transféré* dans la direction (θ,φ) est la différence entre $\mathbf{k}_d$ et $\mathbf{k}_i$ (Fig. 6) :

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i \tag{B-42}$$

B-4. Approximation de Born

B-4-a. Solution approchée de l'équation intégrale de la diffusion

Compte tenu de (B-40), on peut écrire l'équation intégrale de la diffusion sous la forme :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} + \int \mathrm{d}^3r'G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,U(\mathbf{r}')\,v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') \tag{B-43}$$

8. Pour prouver rigoureusement l'existence des états stationnaires de diffusion, il suffirait donc de démontrer que l'équation (B-34) admet une solution.

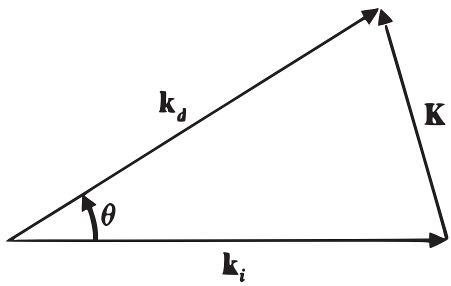


FIGURE 6 – *Vecteurs d'onde incident* $\mathbf{k}_i$*, diffusé* $\mathbf{k}_d$ *et transféré* $\mathbf{K}$.

Nous allons chercher à résoudre cette équation par itération.

Un simple changement de notations ($\mathbf{r} \Longrightarrow \mathbf{r}'$; $\mathbf{r}' \Longrightarrow \mathbf{r}''$) permet d'écrire :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}') = \mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'} + \int \mathrm{d}^3r''G_+(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')\,U(\mathbf{r}'')\,v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}'') \tag{B-44}$$

Si l'on reporte cette expression dans l'équation (B-43), on obtient :

$$\begin{aligned} v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} &+ \int \mathrm{d}^3r'G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,U(\mathbf{r}')\,\mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'} \\ &+ \int \mathrm{d}^3r' \int \mathrm{d}^3r''G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,U(\mathbf{r}')\,G_+(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')\;U(\mathbf{r}'')\,v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}'') \end{aligned} \tag{B-45}$$

Dans le second membre de (B-45), les deux premiers termes sont connus ; seul le troisième contient la fonction inconnue $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$. On peut répéter ce procédé : on change $\mathbf{r}$ en $\mathbf{r}''$ et $\mathbf{r}'$ en $\mathbf{r}'''$ dans (B-43), ce qui donne $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}'')$, que l'on insère à nouveau dans l'équation (B-45) ; on trouve alors :

$$\begin{aligned} v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} &+ \int \mathrm{d}^3r'G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,U(\mathbf{r}')\,\mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'} \\ &+ \int \mathrm{d}^3r' \int \mathrm{d}^3r''G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,U(\mathbf{r}')\,G_+(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')\,U(\mathbf{r}'')\,\mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}''} \\ &+ \int \mathrm{d}^3r' \int \mathrm{d}^3r'' \int \mathrm{d}^3r'''G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,U(\mathbf{r}')\,G_+(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')\,U(\mathbf{r}'') \\ &\qquad \times G_+(\mathbf{r}''-\mathbf{r}''')\,U(\mathbf{r}''')\,v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}''') \end{aligned} \tag{B-46}$$

où les trois premiers termes sont connus ; la fonction inconnue $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ a été repoussée dans le quatrième.

On construit ainsi de proche en proche ce que l'on appelle le *développement de Born* de la fonction d'onde stationnaire de diffusion. Notons que chaque terme de ce développement fait intervenir le potentiel une fois de plus que le précédent. Si donc le potentiel est faible, les termes successifs sont de plus en plus petits. En poussant le développement suffisamment loin, on pourra négliger le dernier terme du second membre, ce qui donne $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ en fonction de quantités toutes connues.

Si l'on porte ce développement de $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ dans l'expression (B-39), on obtient le développement de Born de l'amplitude de diffusion. En particulier, si l'on

se limite au premier ordre en U, il suffit de remplacer $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}')$ par $e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'}$ dans le second membre de (B-39). C'est *l'approximation de Born* :

$$\begin{aligned} f_k^{(B)}(\theta,\varphi) &= -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r'\, e^{-ik\,\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'}\, U(\mathbf{r}')\, e^{i\,\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'} \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r'\, e^{-i(\mathbf{k}_d-\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{r}'}\, U(\mathbf{r}') \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}^3r'\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'}\, U(\mathbf{r}') \end{aligned} \tag{B-47}$$

où $\mathbf{K}$ est le vecteur d'onde transféré défini en (B-42). La section efficace de diffusion est donc très simplement reliée, dans l'approximation de Born, à la transformée de Fourier du potentiel ; en effet, si l'on utilise (B-24) et (B-6), on voit que la relation (B-47) entraîne que :

$$\sigma_k^{(B)}(\theta,\varphi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int \mathrm{d}^3r\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\, V(\mathbf{r})\right|^2 \tag{B-48}$$

D'après la Figure 6, la direction et le module du vecteur d'onde transféré $\mathbf{K}$ dépendent à la fois du module k de $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_d$ et de la direction de diffusion (θ,φ) considérée. Ainsi, pour θ et φ fixés, la section efficace de Born varie avec k, c'est-à-dire avec l'énergie du faisceau incident ; de même, pour une énergie donnée, $\sigma^{(B)}$ varie avec θ et φ. On voit donc, dans le cadre simple de l'approximation de Born, comment l'étude des variations de la section efficace différentielle en fonction de la direction de diffusion et de l'énergie incidente peut permettre d'atteindre expérimentalement le potentiel $V(\mathbf{r})$.

B-4-b. Interprétation des formules

On peut donner de la formule (B-45) une interprétation physique qui souligne très clairement l'analogie formelle entre la mécanique quantique et l'optique ondulatoire.

Considérons la zone d'action du potentiel comme un milieu diffuseur dont la densité serait proportionnelle à $U(\mathbf{r})$. La fonction $G_+(r-r')$ représente [formule (B-31)] l'amplitude de l'onde rayonnée au point $\mathbf{r}$ par une source ponctuelle qui serait située au point $\mathbf{r}'$. Par conséquent, les deux premiers termes de la formule (B-45) donnent l'onde totale au point $\mathbf{r}$ comme résultant de la superposition de l'onde incidente $e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}}$ et d'une infinité d'ondes provenant des *sources secondaires* induites dans le milieu diffuseur par l'onde incidente : l'amplitude de chacune de ces sources est en effet proportionnelle aux valeurs que prennent, au point correspondant $\mathbf{r}'$, l'onde incidente ($e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'}$) et la densité de matière diffusante [$U(\mathbf{r}')$]. Cette interprétation, qui est schématisée sur la Figure 7, est à rapprocher du *principe de Huygens* en optique ondulatoire.

En réalité, la formule (B-45) comporte un troisième terme. On peut cependant interpréter de façon analogue les termes successifs du développement de Born. En effet, comme le milieu diffuseur est étendu, une source secondaire donnée est excitée non seulement par l'onde incidente mais également par les ondes diffusées provenant des autres sources secondaires. La Figure 8 représente ainsi de façon symbolique le troisième terme du développement de Born [*cf.* formule (B-46)]. Si le milieu

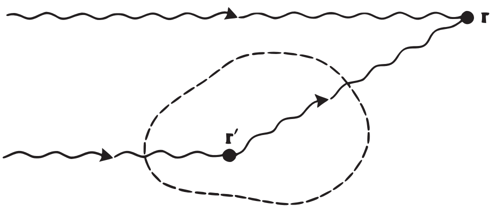


FIGURE *7* – *Schématisation de l'approximation de Born : on ne tient compte que de l'onde incidente et des ondes diffusées par une seule interaction avec le potentiel.*

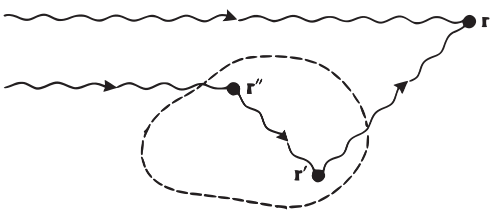


FIGURE *8* – *Schématisation du terme du second ordre en U dans le développement de Born : on tient compte ici des ondes deux fois diffusées par le potentiel.*

diffuseur est très peu dense [$U(\mathbf{r})$ très petit], on peut négliger l'influence des sources secondaires les unes sur les autres.

Remarque:

L'interprétation que nous venons de donner pour les termes d'ordre supérieur du développement de Born n'a rien à voir avec les processus de diffusion multiple qui peuvent se produire à l'intérieur d'une cible épaisse : il s'agit toujours ici de décrire la diffusion d'une particule du faisceau par une particule unique de la cible, alors que la diffusion multiple fait intervenir des interactions successives d'une même particule incidente avec plusieurs particules différentes de la cible.

C. Diffusion par un potentiel central. Méthode des déphasages

C-1. Principe de la méthode des déphasages

Dans le cas particulier où le potentiel $V(r)$ est central, le moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ de la particule est une constante du mouvement. Il existe donc des états stationnaires de moment cinétique bien défini, c'est-à-dire des états propres communs à H, $\mathbf{L}^2$ et L_z. Nous appellerons *ondes partielles* les fonctions d'onde associées à ces états, et nous les noterons $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$, les valeurs propres correspondantes de H, $\mathbf{L}^2$ et L_z étant respectivement $\hbar^2k^2/2\mu$, $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$; leur dépendance angulaire est toujours donnée par les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$; le potentiel $V(r)$ n'intervient que dans leur dépendance radiale.

On s'attend à ce que, pour r grand, les ondes partielles soient très proches des fonctions propres communes à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z où H_0 est l'hamiltonien libre [formule (B-2)]. C'est pourquoi nous allons commencer par étudier, au § C-2, les états stationnaires d'une particule libre, et en particulier ceux qui ont un moment cinétique bien défini. Les fonctions d'onde correspondantes $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ sont les *ondes sphériques libres* : leur dépendance angulaire est bien sûr celle d'une harmonique

sphérique ; nous allons voir que le comportement asymptotique de leur fonction radiale est la superposition d'une onde entrante e^{-ikr}/r et d'une onde sortante e^{ikr}/r présentant une différence de phase bien déterminée.

Le comportement asymptotique de l'onde partielle $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ dans le potentiel $V(r)$ est également (§ C-3) la superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante. Toutefois, la différence de phase entre ces deux ondes diffère de celle qui caractérise l'onde sphérique libre correspondante : le potentiel $V(r)$ introduit un *déphasage* δ_l supplémentaire. Ce déphasage constitue la seule différence entre les comportements asymptotiques de $\varphi_{k,l,m}$ et $\varphi^{(0)}_{k,l,m}$; par conséquent la connaissance, pour k fixé, des déphasages δ_l pour toutes les valeurs de l doit être suffisante pour calculer la section efficace.

Pour effectuer ce calcul, on construit (§ C-4) l'état stationnaire de diffusion $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ comme combinaison linéaire d'ondes partielles $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ de même énergie mais de moments cinétiques l différents. Des arguments physiques simples suggèrent que les coefficients de cette combinaison linéaire doivent être les mêmes que ceux du développement de l'onde plane e^{ikz} sur les ondes sphériques libres, ce qu'un calcul explicite confirme effectivement.

L'utilisation des ondes partielles permet ainsi d'exprimer l'amplitude de diffusion, et par suite la section efficace, en fonction des déphasages δ_l. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque la portée du potentiel n'excède pas trop la longueur d'onde associée au mouvement de la particule, car dans ce cas n'interviennent effectivement qu'un petit nombre de déphasages (§ C-3-b-β).

C-2. Etats stationnaires d'une particule libre

En mécanique classique, une particule libre de masse μ est animée d'un mouvement rectiligne uniforme. Son impulsion $\mathbf{p}$, son énergie $E = \mathbf{p}^2/2\mu$ et son moment cinétique $\mathscr{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ par rapport à l'origine des coordonnées sont des constantes du mouvement.

En mécanique quantique, les observàbles $\mathbf{P}$ et $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ ne commutent pas. Elles représentent donc des grandeurs incompatibles : il est impossible de mesurer simultanément l'impulsion et le moment cinétique d'une particule.

L'hamiltonien quantique H_0 d'une particule libre s'écrit :

$$H_0 = \frac{1}{2\mu}\mathbf{P}^2 \tag{C-1}$$

H_0 ne constitue pas à lui seul un E.C.O.C. : ses valeurs propres sont infiniment dégénérées (§ 2-a). Par contre, les quatre observables :

$$H_0,\ P_x,\ P_y,\ P_z \tag{C-2}$$

forment un E.C.O.C. Leurs états propres communs sont des états stationnaires d'impulsion bien définie.

On peut également considérer une particule libre comme plongée dans un potentiel central nul. Les résultats du Chapitre VII indiquent alors que les trois observables :

$$H_0,\ \boldsymbol{L}^2,\ L_z \tag{C-3}$$

forment un E.C.O.C. Les états propres correspondants sont des états stationnaires de moment cinétique bien défini (plus exactement, $\mathbf{L}^2$ et L_z ont des valeurs bien définies, mais pas L_x et L_y).

Les bases de l'espace des états définies par les E.C.O.C. (C-2) et (C-3) sont distinctes, puisque $\mathbf{P}$ et $\mathbf{L}$ sont des grandeurs incompatibles. Nous allons étudier ces deux bases, puis indiquer comment on peut passer de l'une à l'autre.

C-2-a. Etats stationnaires d'impulsion bien définie. Ondes planes

Nous savons déjà (*cf.* Chap. II, § E-2-d) que les trois observables P_x, P_y et P_z forment un E.C.O.C. (pour une particule sans spin). Leurs états propres communs sont les états de base de la représentation $\{|\mathbf{p}\rangle\}$:

$$\mathbf{P}\,|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}\,|\mathbf{p}\rangle \tag{C-4}$$

Comme H_0 commute avec ces trois observables, les états $|\mathbf{p}\rangle$ sont forcément états propres de H_0 :

$$H_0\,|\mathbf{p}\rangle = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}\,|\mathbf{p}\rangle \tag{C-5}$$

Le spectre de H_0 est donc continu, et comprend tous les nombres positifs ou nuls. Chacune de ces valeurs propres est infiniment dégénérée : si l'on se fixe une énergie E positive, il lui correspond une infinité de kets $|\mathbf{p}\rangle$, puisqu'il existe une infinité de vecteurs ordinaires $\mathbf{p}$ dont le module vérifie :

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{2\mu E} \tag{C-6}$$

Les fonctions d'onde associées aux kets $|\mathbf{p}\rangle$ sont les ondes planes (*cf.* Chap. II, § E-1-a) :

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \tag{C-7}$$

Nous introduirons ici le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ pour caractériser une onde plane :

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \tag{C-8}$$

et nous poserons :

$$|\mathbf{k}\rangle = (\hbar)^{3/2}\,|\mathbf{p}\rangle \tag{C-9}$$

Les kets $|\mathbf{k}\rangle$ sont des états stationnaires d'impulsion bien définie :

$$H_0\,|\mathbf{k}\rangle = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2\mu}\,|\mathbf{k}\rangle \tag{C-10a}$$

$$\mathbf{P}\,|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}\,|\mathbf{k}\rangle \tag{C-10b}$$

Ils sont orthonormés au sens large :

$$\langle \mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \tag{C-11}$$

et forment une base dans l'espace des états :

$$\int \mathrm{d}^3k \, |\mathbf{k}\rangle \, \langle \mathbf{k}| = \mathbb{1} \tag{C-12}$$

Les fonctions d'onde associées sont les ondes planes normalisées de façon légèrement différente :

$$\langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{i\,\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{C-13}$$

C-2-b. Etats stationnaires de moment cinétique bien défini. Ondes sphériques libres

Pour obtenir les fonctions propres communes à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z, il suffit de résoudre l'équation radiale pour un potentiel central identiquement nul. Cette résolution est effectuée en détail dans le Complément $\mathrm{A_{VIII}}$; nous nous contenterons d'en donner ici les résultats.

Les ondes sphériques libres sont les fonctions d'onde associées aux états stationnaires $|\varphi^{(0)}_{k,l,m}\rangle$ de la particule libre qui ont un moment cinétique bien défini ; elles s'écrivent :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\, j_l(kr)\, Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{C-14}$$

où j_l est une fonction de Bessel sphérique définie par :

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l \frac{\sin\rho}{\rho} \tag{C-15}$$

Les valeurs propres correspondantes de H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z sont respectivement $\hbar^2k^2/2\mu$, $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$.

Les ondes sphériques libres (C-14) sont orthonormées au sens large :

$$\begin{aligned}\left\langle \varphi^{(0)}_{k,l,m} | \varphi^{(0)}_{k',l',m'} \right\rangle &= \frac{2}{\pi} k k' \int_0^\infty j_l(kr)\, j_{l'}(k'r)\, r^2\, \mathrm{d}r \times \int \mathrm{d}\Omega\, Y_l^{m*}(\theta,\varphi)\, Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi) \\ &= \delta\,(k-k')\,\delta_{ll'}\,\delta_{mm'}\end{aligned} \tag{C-16}$$

et forment une base dans l'espace des états :

$$\int_0^\infty \mathrm{d}k \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \left|\varphi^{(0)}_{k,l,m}\right\rangle \left\langle \varphi^{(0)}_{k,l,m}\right| = \mathbb{1} \tag{C-17}$$

C-2-c. Propriétés physiques des ondes sphériques libres

α. *Dépendance angulaire*

La dépendance angulaire de l'onde sphérique libre $\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ est entièrement contenue dans l'harmonique sphérique $Y_l^m(\theta,\varphi)$. Elle est donc fixée par les valeurs propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z (c'est-à-dire par les indices l et m), et non par l'énergie. Par exemple, une onde sphérique libre $s(l=0)$ est toujours isotrope.

β. *Comportement au voisinage de l'origine*

Fixons-nous un angle solide infinitésimal $d\Omega_0$ autour de la direction (θ_0, φ_0) ; lorsque l'état de la particule est $|\varphi^{(0)}_{k,l,m}\rangle$, la probabilité de trouver la particule, dans cet angle solide, entre r et $r + dr$ est proportionnelle à :

$$r^2\, j_l^2(kr)\, |Y_l^m\,(\theta_0, \varphi_0)|^2\; dr\, d\Omega_0 \tag{C-18}$$

On peut montrer (Complément A_{VIII}, § 2-c-α) que, pour ρ tendant vers zéro :

$$j_l(\rho) \underset{\rho \to 0}{\sim} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \tag{C-19}$$

Ce résultat (qui était prévisible d'après le raisonnement général du Chapitre VII, § A-2-c) entraîne que la probabilité (C-18) se comporte comme r^{2l+2} près de l'origine, et croît donc d'autant plus lentement que l est plus grand.

L'allure des variations de la fonction $\rho^2 j_l^2(\rho)$ est indiquée sur la Figure 9. Il se trouve que cette fonction reste très petite tant que :

$$\rho < \sqrt{l(l+1)} \tag{C-20}$$

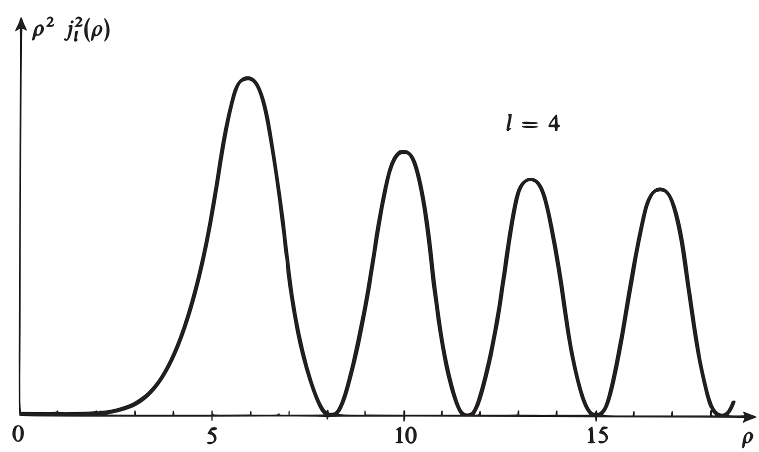


FIGURE 9 – *Allure de la fonction $\rho^2 j_l^2(\rho)$ donnant la dépendance radiale de la probabilité de présence dans l'état $|\varphi^{(0)}_{k,l,m}\rangle$; la figure est tracée pour $l = 4$. A l'origine, cette fonction se comporte comme ρ^{2l+2} ; elle reste pratiquement nulle tant que $\rho < \sqrt{l(l+1)}$.*

On peut donc considérer que la probabilité (C-18) est pratiquement nulle pour :

$$r < \frac{1}{k}\sqrt{l(l+1)} \tag{C-21}$$

Ce résultat est très important physiquement, car il implique qu'une particule dans l'état $|\varphi_{k,l,m}^{(0)}\rangle$ est pratiquement insensible à ce qui se passe à l'intérieur d'une sphère centrée en O et de rayon :

$$b_l(k) = \frac{1}{k}\sqrt{l(l+1)} \tag{C-22}$$

Nous reviendrons sur ce point au § C-3-b-β.

Remarque:

En mécanique classique, une particule libre d'impulsion $\mathbf{p}$ et de moment cinétique $\boldsymbol{\mathscr{L}}$ décrit une droite dont la distance b au point O est donnée (Fig. 10) par :

$$b = \frac{|\boldsymbol{\mathscr{L}}|}{|\mathbf{p}|} \tag{C-23}$$

b est appelé le “paramètre d'impact” de la particule par rapport à O ; il est d'autant plus grand que $|\boldsymbol{\mathscr{L}}|$ est plus grand et que l'impulsion (c'est-à-dire l'énergie) est plus faible. Si, dans (C-23), on remplace $|\boldsymbol{\mathscr{L}}|$ par $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ et $|\mathbf{p}|$ par $\hbar k$ on retrouve l'expression (C-22) de $b_l(k)$, dont on donne ainsi une interprétation semi-classique.

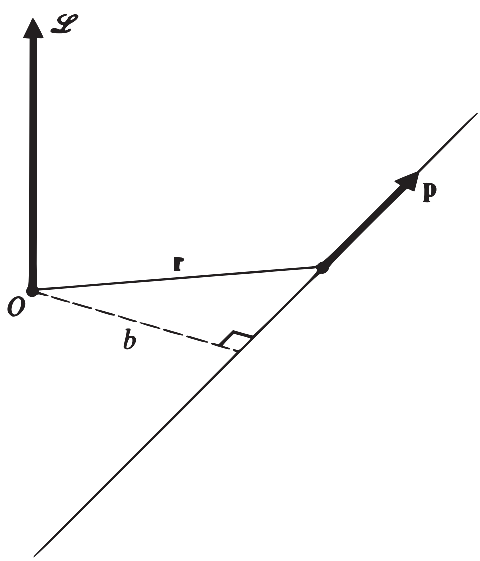


FIGURE *10 – Définition du paramètre d'impact classique b d'une particule d'impulsion* $\mathbf{p}$ *et de moment cinétique* $\boldsymbol{\mathscr{L}}$ *par rapport à l'origine O.*

γ. *Comportement asymptotique*

On peut montrer (Complément A_{VIII}, § 2-c-β) que, pour ρ tendant vers l'infini :

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} \frac{1}{\rho}\sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \tag{C-24}$$

Par conséquent, le comportement asymptotique de l'onde sphérique libre $\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ est tel que :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,m}(r,\theta,\varphi) \underset{\mathbf{r}\to\infty}{\sim} -\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\; Y_l^m(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{-ikr}\,\mathrm{e}^{il\frac{\pi}{2}} - \mathrm{e}^{ikr}\,\mathrm{e}^{-il\frac{\pi}{2}}}{2ikr} \tag{C-25}$$

A l'infini, $\varphi^{(0)}_{k,l,m}$ résulte donc de la *superposition d'une onde entrante* e^{-ikr}/r *et d'une onde sortante* e^{ikr}/r, dont les amplitudes présentent une différence de phase égale à $l\pi$.

Remarque:

Supposons que l'on construise un paquet d'ondes sphériques libres correspondant toutes aux mêmes valeurs de l et m. On peut lui appliquer un raisonnement analogue à celui de la remarque (i) du § B-1-b. On trouve le résultat suivant : pour t grand négatif, il existe seulement un paquet d'ondes entrantes, alors que pour t grand positif, il existe seulement un paquet d'ondes sortantes. On peut donc se représenter schématiquement une onde sphérique libre de la manière suivante : on a d'abord une onde entrante qui converge vers O ; elle se déforme en approchant de ce point, rebrousse chemin à une distance de l'ordre de $b_l(k)$ [formule (C-22)], et donne naissance à une onde sortante déphasée de $l\pi$.

C-2-d. Développement d'une onde plane en ondes sphériques libres

Nous connaissons donc deux bases distinctes d'états propres de H_0, la base $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ associée aux ondes planes et la base $\{|\varphi^{(0)}_{k,l,m}\rangle\}$ associée aux ondes sphériques libres. Il est possible de développer un ket quelconque de l'une d'elles sur les vecteurs de l'autre.

Considérons en particulier le ket $|0,0,k\rangle$, auquel est associée une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dirigé suivant Oz :

$$\langle\mathbf{r}|0,0,k\rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{ikz} \tag{C-26}$$

$|0,0,k\rangle$ représente un état d'énergie et d'impulsion bien définies ($E = \hbar^2k^2/2\mu$; $\mathbf{p}$ dirigé suivant Oz et de module $\hbar k$). Or :

$$\mathrm{e}^{ikz} = \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \tag{C-27}$$

est indépendant de φ ; comme L_z agit en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ comme $\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$, le ket $|0,0,k\rangle$ est également vecteur propre de L_z, avec la valeur propre zéro :

$$L_z\,|0,0,k\rangle = 0 \tag{C-28}$$

En utilisant la relation de fermeture (C-17), on peut écrire :

$$|0,0,k\rangle = \int_0^\infty \mathrm{d}k' \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \left|\varphi^{(0)}_{k',l,m}\right\rangle \left\langle\varphi^{(0)}_{k',l,m}\middle|0,0,k\right\rangle \tag{C-29}$$

Comme $|0,0,k\rangle$ et $\left|\varphi_{k,l,m}^{(0)}\right\rangle$ sont deux états propres de H_0, ils sont orthogonaux si les valeurs propres correspondantes sont différentes ; leur produit scalaire est donc proportionnel à $\delta(k'-k)$. De même, ils sont tous deux états propres de L_z, et leur produit scalaire est proportionnel à δ_{m0} [*cf.* relation (C-28)]. La formule (C-29) prend donc la forme :

$$|0,0,k\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} c_{k,l} \left|\varphi_{k,l,0}^{(0)}\right\rangle \tag{C-30}$$

On peut calculer explicitement les coefficients $c_{k,l}$ (Complément $\mathrm{A_{VIII}}$, § 3). On obtient ainsi :

$$\boxed{\mathrm{e}^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, j_l(kr)\, Y_l^0(\theta)} \tag{C-31}$$

Un état d'impulsion bien définie est donc une superposition d'états correspondant à tous les moments cinétiques possibles.

Remarque:

L'harmonique sphérique $Y_l^0(\theta)$ est proportionnelle au polynôme de Legendre $P_l(\cos\theta)$ (Complément $\mathrm{A_{VI}}$, § 2-e-α) :

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \tag{C-32}$$

On écrit donc souvent le développement (C-31) sous la forme :

$$\mathrm{e}^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1)\, j_l(kr)\, P_l(\cos\theta) \tag{C-33}$$

C-3. Ondes partielles dans le potentiel $V(r)$

Nous allons maintenant étudier les fonctions propres communes à H (hamiltonien total), $\mathbf{L}^2$ et L_z, c'est-à-dire les ondes partielles $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$.

C-3-a. Equation radiale. Déphasages

Quel que soit le potentiel $V(r)$ central, les ondes partielles $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ sont de la forme :

$$\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta,\varphi) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{C-34}$$

où $u_{k,l}(r)$ est la solution de l'équation radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right] u_{k,l}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} u_{k,l}(r) \tag{C-35}$$

satisfaisant la condition à l'origine :

$$u_{k,l}(0) = 0 \tag{C-36}$$

Tout se passe donc comme si l'on avait affaire à un problème à une dimension, dans lequel une particule de masse μ serait plongée dans le potentiel (Fig. 11) :

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \qquad \text{pour } r > 0 \\ V_{\text{eff}}(r) &\quad \text{infini} \qquad \text{pour } r < 0 \end{aligned} \tag{C-37}$$

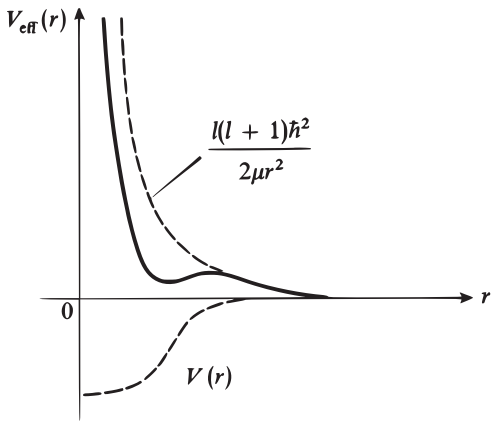


FIGURE *11 – Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ est la somme du potentiel $V(r)$ et du terme centrifuge $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.*

Pour r grand, l'équation (C-35) se réduit à :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2\right] u_{k,l}(r) \underset{r\to\infty}{\simeq} 0 \tag{C-38}$$

dont la solution générale est :

$$u_{k,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} A\,\mathrm{e}^{ikr} + B\,\mathrm{e}^{-ikr} \tag{C-39}$$

Comme $u_{k,l}(r)$ doit vérifier la condition (C-36), les constantes A et B ne peuvent pas être quelconques. Dans le problème à une dimension équivalent [formules (C-37)], l'équation (C-36) est liée au fait que le potentiel est infini pour r négatif, et l'expression (C-39) représente la superposition d'une onde plane "incidente" e^{-ikr} venant de la droite (sur l'axe où se déplace la particule fictive étudiée) et d'une onde plane "réfléchie" e^{ikr} se propageant de gauche à droite ; comme il ne peut y avoir d'onde "transmise" [puisque $V(r)$ est infini sur le demi-axe négatif], le courant "réfléchi" doit être égal au courant "incident". On voit ainsi que la condition (C-36) entraîne, dans l'expression asymptotique (C-39) :

$$|A| = |B| \tag{C-40}$$

Par conséquent :

$$u_{k,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} |A| \left[\mathrm{e}^{ikr}\,\mathrm{e}^{i\varphi_A} + \mathrm{e}^{-ikr}\,\mathrm{e}^{i\varphi_B}\right] \tag{C-41}$$

ce que l'on peut écrire sous la forme :

$$u_{k,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} C \sin(kr - \beta_l) \tag{C-42}$$

La phase réelle β_l est parfaitement déterminée lorsqu'on suit par continuité la solution de (C-35) s'annulant à l'origine. Dans le cas d'un potentiel $V(r)$ identiquement nul, nous avons vu au § C-2-c-γ que β_l est égal à $l\pi/2$; il est commode de prendre cette valeur comme référence, c'est-à-dire de poser :

$$u_{k,l}(r) \underset{r\to\infty}{\sim} C \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right) \tag{C-43}$$

Le nombre δ_l ainsi défini est appelé *déphasage* de l'onde partielle $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$; il dépend évidemment de k, c'est-à-dire de l'énergie.

C-3-b. Intérêt physique des déphasages

α. Comparaison entre ondes partielles et ondes sphériques libres

Compte tenu de (C-34) et (C-43), le comportement asymptotique de $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) &\underset{r\to\infty}{\sim} C\frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{r} Y_l^m(\theta,\varphi) \\ &\underset{r\to\infty}{\sim} -C\,Y_l^m(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{-ikr}\,\mathrm{e}^{i\left(l\frac{\pi}{2}-\delta_l\right)} - \mathrm{e}^{ikr}\,\mathrm{e}^{-i\left(l\frac{\pi}{2}-\delta_l\right)}}{2ir}\end{aligned} \tag{C-44}$$

On trouve ici aussi, comme pour une onde sphérique libre [formule (C-25)], que l'onde partielle $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ résulte de la *superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante.*

Pour préciser la comparaison entre ondes partielles et ondes sphériques libres, on peut modifier l'onde entrante de (C-44) de façon qu'elle soit identique à celle de (C-25) ; on définit pour cela une nouvelle onde partielle $\widetilde{\varphi}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ en multipliant $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ par $\mathrm{e}^{i\delta_l}$ (ce facteur de phase global est sans importance du point de vue physique) et en choisissant la constante C de façon que :

$$\widetilde{\varphi}_{k,l,m}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} -Y_l^m(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{-ikr}\,\mathrm{e}^{il\pi/2} - \mathrm{e}^{ikr}\,\mathrm{e}^{-il\pi/2}\,\mathrm{e}^{2i\delta_l}}{2ikr} \tag{C-45}$$

On peut alors interpréter cette expression de la façon suivante (*cf.* remarque du § C-2-c-γ) : on a au départ la même onde entrante que dans le cas de la particule libre (mise à part la constante de normalisation $\sqrt{2k^2/\pi}$) ; au fur et à mesure que cette onde entrante s'approche de la zone d'action du potentiel, elle est de plus en plus perturbée par ce potentiel ; quand, après avoir rebroussé chemin, elle se transforme en onde sortante, *elle a accumulé un déphasage* $2\delta_l$ par rapport à l'onde sortante libre que l'on aurait obtenue si le potentiel $V(r)$ avait été identiquement nul. Le facteur $\mathrm{e}^{2i\delta_l}$ (qui varie avec l et k) résume donc finalement tout l'effet du potentiel sur la particule de moment cinétique l.

Remarque:

En fait, la discussion précédente n'est valable que si l'on raisonne sur un paquet d'ondes formé en superposant des ondes partielles $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ de même l et m, mais de k légèrement différents. Pour t grand et négatif, on a uniquement un paquet d'ondes entrantes ; c'est l'évolution ultérieure de ce paquet d'ondes se dirigeant vers la zone d'action du potentiel que nous avons analysée ci-dessus.

On pourrait également adopter le point de vue de la remarque *(ii)* du § B-1-b, c'est-à-dire étudier l'effet d'un "branchement" lent du potentiel $V(r)$ sur une onde sphérique libre stationnaire. Le même type de raisonnement permettrait alors de montrer que l'onde partielle $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ peut être obtenue en branchant adiabatiquement le potentiel $V(r)$ sur une onde sphérique libre $\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})$.

β. *Potentiels de portée finie*

Supposons que le potentiel $V(r)$ étudié ait une portée finie r_0, c'est-à-dire que :

$$V(r) = 0 \qquad \text{pour } r > r_0 \tag{C-46}$$

Nous avons indiqué plus haut (§ C-2-c-β) que l'onde sphérique libre $\varphi^{(0)}_{k,l,m}$ ne pénètre pratiquement pas à l'intérieur d'une sphère centrée en O et de rayon $b_i(k)$ [formule (C-22)]. Si l'on reprend alors l'interprétation que nous venons de donner de la formule (C-45), on voit qu'un potentiel vérifiant (C-46) n'affectera pratiquement pas les ondes pour lesquelles :

$$b_l(k) \gg r_0 \tag{C-47}$$

puisque l'onde entrante correspondante rebrousse chemin avant d'avoir atteint la zone d'action de $V(r)$. Pour chaque valeur de l'énergie, il existe donc une valeur critique l_M du moment cinétique, donnée approximativement d'après (C-22) par :

$$\sqrt{l_M(l_M+1)} \simeq kr_0 \tag{C-48}$$

Les déphasages δ_l ne sont appréciables que pour l inférieur ou de l'ordre de l_M.

l_M est d'autant plus petit que la portée du potentiel est plus courte et que l'énergie incidente est plus basse [9]. Il peut donc arriver que les seuls déphasages non nuls soient ceux qui correspondent aux premières ondes partielles : onde $s(l=0)$ à très basse énergie, puis ondes s et p pour des énergies légèrement supérieures, etc.

C-4. Expression de la section efficace en fonction des déphasages

Les déphasages caractérisent les modifications apportées par le potentiel au comportement asymptotique des états stationnaires de moment cinétique bien défini. Leur connaissance doit donc permettre de déterminer la section efficace. Pour le montrer, il suffit d'exprimer l'état stationnaire de diffusion $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ en fonction des ondes partielles [10], et de calculer ainsi l'amplitude de diffusion.

C-4-a. Construction de l'état stationnaire de diffusion à partir des ondes partielles

Nous cherchons une superposition linéaire d'ondes partielles dont le comportement asymptotique soit de la forme (B-9). Comme l'état stationnaire de diffusion est état propre de l'hamiltonien H, le développement de $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ ne comportera

9. l_m est de l'ordre de kr_0, c'est-à-dire de l'ordre du rapport entre la portée r_0 du potentiel et la longueur d'onde de la particule incidente.

10. S'il existe des états liés de la particule dans le potentiel $V(r)$ (états stationnaires d'énergie négative), le système des ondes partielles ne constitue pas une base de l'espace des états ; pour former une telle base, il faut adjoindre aux ondes partielles les fonctions d'onde des états liés.

que des ondes partielles de même énergie $\hbar^2k^2/2\mu$. Remarquons de plus que, dans le cas d'un potentiel central $V(r)$, le problème de diffusion que nous étudions présente la symétrie de révolution autour de l'axe Oz défini par le faisceau incident ; par conséquent, la fonction d'onde stationnaire de diffusion $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ est indépendante de l'angle azimutal φ, de sorte que son développement ne comprendra que des ondes partielles pour lesquelles m est nul. En définitive, on aura une expression de la forme :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l\, \widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \qquad \text{(C-49)}$$

Le problème est donc de trouver les coefficients c_l.

α. *Raisonnement intuitif*

Lorsque $V(r)$ est identiquement nul, la fonction $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ se réduit à l'onde plane e^{ikz}, et les ondes partielles aux ondes sphériques libres $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$. Dans ce cas, on connaît le développement (C-49) : il est donné par la formule (C-31).

Pour $V(r)$ non nul, $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ comprend, en plus de l'onde plane, une onde diffusée divergente ; d'autre part, nous avons vu que $\widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r})$ ne diffère de $\varphi_{k,l,0}^{(0)}(\mathbf{r})$, dans son comportement asymptotique, que par l'onde sortante, de même dépendance radiale que l'onde diffusée. On s'attend donc à ce que les coefficients c_l du développement (C-49) soient les mêmes que dans la formule (C-31) [11], c'est-à-dire :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\,\widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \qquad \text{(C-50)}$$

Remarque:

On peut également comprendre (C-50) à partir de l'interprétation indiquée dans la remarque *(ii)* du § B-1-b et dans celle du § C-3-b-α. Lorsqu'on branche adiabatiquement le potentiel $V(r)$ sur une onde plane dont le développement est donné en (C-31), elle se transforme en un état stationnaire de diffusion : le membre de gauche de (C-31) doit alors être remplacé par $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$. Par ailleurs, chacune des ondes sphériques libres $j_l(kr)Y_l^0(\theta)$ figurant au second membre de (C-31) se transforme, lors de ce branchement, en une onde partielle $\widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r})$. Compte tenu de la linéarité de l'équation de Schrödinger, on obtient finalement (C-50).

β. *Démonstration précise*

Considérons maintenant la formule (C-50) qui nous a été suggérée par une approche physique du problème et montrons qu'elle donne effectivement le développement cherché.

Tout d'abord, le second membre de (C-50) est une superposition d'états propres de H associés à la même énergie $\hbar^2k^2/2\mu$; par conséquent, cette superposition reste un état stationnaire.

11. Notons que le développement (C-31) fait intervenir $j_l(kr)Y_l^0(\theta)$, c'est-à-dire l'onde sphérique libre $\varphi_{k,l,0}^{(0)}$ divisée par le facteur de normalisation $\sqrt{2k^2/\pi}$; c'est pour cela que nous avons défini plus haut $\widetilde{\varphi}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ [formule (C-45)] à partir de l'expression (C-25) divisée par ce même facteur.

Il suffit donc de s'assurer que le comportement asymptotique de la somme (C-50) est bien du type (B-9). Pour cela, nous utilisons (C-45) :

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} -\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, Y_l^0(\theta) \times \frac{1}{2ikr}\left[\mathrm{e}^{-ikr}\,\mathrm{e}^{il\frac{\pi}{2}} - \mathrm{e}^{ikr}\,\mathrm{e}^{-il\frac{\pi}{2}}\,\mathrm{e}^{2i\delta_l}\right] \quad \text{(C-51)}$$

Pour faire apparaître la forme asymptotique du développement (C-31), nous écrivons :

$$\mathrm{e}^{2i\delta_l} = 1 + 2i\,\mathrm{e}^{i\delta_l}\sin\delta_l \quad \text{(C-52)}$$

et nous regroupons les termes indépendants de δ_l :

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} -\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, Y_l^0(\theta) \times \left[\frac{\mathrm{e}^{-ikr}\,\mathrm{e}^{il\pi/2} - \mathrm{e}^{ikr}\,\mathrm{e}^{-il\pi/2}}{2ikr} - \frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}\frac{1}{k}\,\mathrm{e}^{-il\frac{\pi}{2}}\,\mathrm{e}^{i\delta_l}\sin\delta_l\right] \quad \text{(C-53)}$$

Compte tenu de (C-25) et (C-31), on reconnaît dans le premier terme du second membre le développement asymptotique de l'onde plane e^{ikz}, et l'on obtient finalement :

$$\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\widetilde{\varphi}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} \mathrm{e}^{ikz} + f_k(\theta)\,\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \quad \text{(C-54)}$$

avec [12] :

$$\boxed{f_k(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{t=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\mathrm{e}^{i\delta_l}\ \sin\,\delta_l\, Y_l^0(\theta)} \quad \text{(C-55)}$$

Nous avons donc démontré que le développement (C-50) est correct, et trouvé en même temps l'expression de l'amplitude de diffusion $f_k(\theta)$ en fonction des déphasages δ_l.

C-4-b. Calcul de la section efficace

La section efficace différentielle de diffusion est alors donnée par la formule (B-24) :

$$\sigma(\theta) = |f_k(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\mathrm{e}^{i\delta_l}\ \sin\,\delta_l\, Y_l^0(\theta)\right|^2 \quad \text{(C-56)}$$

12. Le facteur i^l est compensé par $\mathrm{e}^{-il\frac{\pi}{2}} = (-i)^l = \left(\frac{1}{i}\right)^l$.

On en déduit la section efficace totale de diffusion en intégrant sur les angles :

$$\sigma = \int \mathrm{d}\Omega\, \sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'} 4\pi \sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\, \mathrm{e}^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin\delta_l \sin\delta_{l'} \times \int \mathrm{d}\Omega\, Y_{l'}^{0*}(\theta)\, Y_l^0(\theta) \quad \text{(C-57)}$$

Comme les harmoniques sphériques sont orthonormées [formule (D-23) du Chapitre VI], il vient finalement :

$$\boxed{\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2\, \delta_l} \quad \text{(C-58)}$$

Les termes d'interférence entre ondes de moment cinétique différent disparaissent donc de la section efficace totale ; quel que soit le potentiel $V(r)$, la contribution $4\pi(2l+1)\sin^2\, \delta_l/k^2$ associée à une valeur donnée de l est positive et bornée supérieurement, à énergie fixée, par $4\pi(2l+1)/k^2$.

En principe, les formules (C-56) et (C-58) exigent la connaissance de tous les déphasages δ_l. Rappelons (*cf.* § C-3-a) que ceux-ci se calculent, si le potentiel $V(r)$ est connu, à partir de l'équation radiale ; cette équation doit être résolue séparément pour chaque valeur de l (le plus souvent, il faut d'ailleurs avoir recours à des techniques de résolution numériques). C'est dire que la méthode des déphasages n'est intéressante, du point de vue pratique, que si les déphasages non nuls sont en nombre fini et assez petit : pour un potentiel $V(r)$ de portée finie, nous avons vu au § C-3-b-β que les déphasages δ_l sont négligeables pour $l > l_M$, la valeur critique l_M étant définie par la formule (C-48).

Lorsque le potentiel $V(r)$ est inconnu au départ, on tente de reproduire les courbes expérimentales donnant la section efficace différentielle à une énergie fixée en introduisant un petit nombre de déphasages non nuls. La forme même de la dépendance en θ de la section efficace suggère d'ailleurs souvent le nombre minimum de déphasages nécessaires : par exemple, si l'on se limite à l'onde s, la formule (C-56) donne une section efficace différentielle isotrope (Y_0^0 est une constante) ; si donc les expériences indiquent en fait une variation de $\sigma(\theta)$ avec θ, c'est que d'autres déphasages que celui de l'onde s sont différents de zéro. Une fois que l'on a ainsi déterminé, à partir des, résultats expérimentaux correspondant à différentes énergies, les déphasages qui contribuent effectivement à la section efficace, on peut chercher des modèles théoriques de potentiels qui donnent ces déphasages et leur dépendance en énergie.

Remarque:

La dépendance des sections efficaces par rapport à l'énergie $E = \hbar^2 k^2/2\mu$ de la particule incidente est tout aussi intéressante que la dépendance en θ de $\sigma(\theta)$. En particulier, on observe dans certains cas des variations rapides de la section efficace totale σ au voisinage de certaines valeurs de l'énergie. Par exemple, si l'un des déphasages δ_l passe par la valeur $\pi/2$ pour $E = E_0$, la contribution à σ correspondante atteint sa borne supérieure et la section efficace peut présenter un maximum aigu pour $E = E_0$. Ce phénomène est

appelé “résonance de diffusion”. On peut le rapprocher du comportement trouvé au Chapitre I (§ D-2-c-β) pour le coefficient de transmission d'un puits de potentiel “carré” à une dimension.

Références et conseils de lecture :

Dicke et Wittke (1.14), Chap. 16 ; Messiah (1.17), Chap. X ; Schiff (1.18), Chap. 5 et 9.

Niveau plus avancé :

Diffusion coulombienne : Messiah (1.17), Chap. XI ; Schiff (1.18), § 21 ; Davydov (1.20), Chap. XI, § 100.

Théorie formelle des collisions et matrice S : Merzbacher (1.16), Chap. 19 ; Roman (2.3), partie II, Chap. ; Messiah (1.17), Chap. XIX ; Schweber (2.16), partie 3, Chap. 11.

Description de la collision en termes de paquets d'ondes : Messiah (1.17), Chap. X, §§ 4, 5, 6 ; Goldberger et Watson (2.4), Chap. 3 et 4.

Détermination du potentiel à partir des déphasages (problème inverse) : Wu et Ohmura (2.1), § G.

Applications : Davydov (1.20), Chap. XI ; Sobel'man (11.12), Chap. 11 ; Mott et Massey (2.5) ; Martin et Spearman (16.18).

Diffusion par un système de particules à l'approximation de Born et fonctions de corrélation spatio-temporelles : Van Hove (2.39).

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE VIII

Le Chapitre VIII est surtout destiné à servir de référence pour d'autres cours, par exemple de physique nucléaire. On se reportera à ces cours pour trouver des applications physiques de la théorie des collisions.

A_{VIII} : LA PARTICULE LIBRE : ETATS STATIONNAIRES DE MOMENT CINETIQUE BIEN DEFINI	Etude technique des fonctions d'onde stationnaires pour une particule libre de moment cinétique bien défini. L'utilisation des opérateurs $\mathbf{L}_+$ et $\mathbf{L}_-$ permet d'introduire les fonctions de Bessel sphériques, et de démontrer un certain nombre de leurs propriétés, utilisées dans le § C du Chapitre VIII.
B_{VIII} : DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DES COLLISIONS AVEC ABSORPTION	Ce complément permet d'étendre aux collisions avec absorption le formalisme du Chapitre VIII, en prenant un point de vue phénoménologique analogue dans son principe à celui du Complément K_{III} ; il établit le théorème optique. Pas de difficulté notable si l'on a bien assimilé de Chapitre VIII.
C_{VIII} : EXEMPLES SIMPLES D'APPLICATION DE LA THEORIE DE LA DIFFUSION	Ce complément fournit une illustration des résultats du Chapitre VIII sur quelques exemples précis. Le § 1 est conseillé en première lecture, car on y arrive de façon simple à des résultats physiques importants (formule de Rutherford). Le § 2 peut être considéré comme un exercice corrigé, le § 3 donne des énoncés d'exercices sans corrigés.

Complément A_{VIII}

La particule libre : états stationnaires de moment cinétique bien défini

1	**Equation radiale**	**967**
2	**Les ondes sphériques libres**	**969**
2-a	Relations de récurrence	969
2-b	Calcul des ondes sphériques libres	970
2-c	Propriétés	974
3	**Relation entre les ondes sphériques libres et les ondes planes**	**976**

Nous avons introduit, dans le § C-2 du Chapitre VIII, deux bases distinctes d'états stationnaires d'une particule (sans spin) libre, dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} \tag{1}$$

La première de ces bases est constituée par les états propres communs à H_0 et aux trois composantes de l'impulsion $\mathbf{P}$; les fonctions d'onde associées sont les ondes planes. La seconde comprend les états stationnaires de moment cinétique bien défini, c'est-à-dire les états propres communs à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z, dont nous avons indiqué les principales propriétés dans les §§ C-2-b, c et d du Chapitre VIII. Nous nous proposons ici d'étudier plus en détail cette deuxième base, et en particulier de démontrer un certain nombre de résultats que nous avons utilisés dans le Chapitre VIII.

1. Equation radiale

L'hamiltonien (1) commute avec les trois composantes du moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ de la particule :

$$[H_0, \mathbf{L}] = \mathbf{0} \tag{2}$$

On peut par suite appliquer à ce problème particulier la théorie générale développée au § A du Chapitre VII. Nous savons donc que les ondes sphériques libres (fonctions propres communes à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z) sont nécessairement de la forme :

$$\varphi^{(0)}_{\kappa,l,m}(\mathbf{r}) = R^{(0)}_{\kappa,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{3}$$

La fonction radiale $R^{(0)}_{\kappa,l}(r)$ est solution de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right] R^{(0)}_{\kappa,l}(r) = E_{\kappa,l}\, R^{(0)}_{\kappa,l}(r) \tag{4}$$

où $E_{\kappa,l}$ est la valeur propre de H_0 correspondant à $\varphi^{(0)}_{\kappa,l,m}(\mathbf{r})$. Si l'on pose :

$$R^{(0)}_{\kappa,l}(r) = \frac{1}{r}\, u^{(0)}_{\kappa,l}(r) \tag{5}$$

la fonction $u^{(0)}_{\kappa,l}$ est donnée par l'équation :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu E_{\kappa,l}}{\hbar^2}\right] u^{(0)}_{\kappa,l}(r) = 0 \tag{6}$$

à laquelle il faut adjoindre la condition :

$$u^{(0)}_{\kappa,l}(0) = 0 \tag{7}$$

On peut montrer en premier lieu que les équations (6) et (7) permettent de retrouver le spectre de l'hamiltonien H_0 que nous connaissons par l'étude des ondes planes [formule (C-5) du Chapitre VIII]. Remarquons pour cela que la valeur minimale du potentiel (qui est en fait identiquement nul) est zéro, et que par conséquent il ne peut exister d'état stationnaire d'énergie négative (*cf.* Complément M_{III}). Considérons alors une valeur positive quelconque de la constante $E_{\kappa,l}$ figurant dans l'équation (6), et posons :

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu E_{\kappa,l}} \tag{8}$$

Lorsque r tend vers l'infini, le terme centrifuge $l(l+1)/r^2$ devient négligeable devant le terme constant de l'équation (6), qui s'écrit donc approximativement :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2\right] u^{(0)}_{\kappa,l}(r) \underset{r\to\infty}{\simeq} 0 \tag{9}$$

Par conséquent, toutes les solutions de l'équation (6) ont un comportement asymptotique (combinaison linéaire de e^{ikr} et e^{-ikr}) acceptable physiquement. La seule restriction vient alors de la condition (7) : nous savons (*cf.* Chap. VII, § A-3-b) qu'il existe, pour une valeur donnée de $E_{\kappa,l}$, une fonction et une seule (à un facteur près) qui vérifie (6) et (7). Pour $E_{\kappa,l}$ positif quelconque, l'équation radiale (6) a donc une solution acceptable et une seule.

Le spectre de H_0 comprend donc bien toutes les énergies positives. Nous voyons de plus que l'ensemble des valeurs possibles pour $E_{\kappa,l}$ ne dépend pas de l ; nous supprimerons donc l'indice l pour les énergies. Quant à l'indice κ, nous l'identifierons avec la constante définie en (8), ce qui permet d'écrire :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad ; \quad k \geq 0 \tag{10}$$

Chacune de ces énergies est infiniment dégénérée. En effet, k étant fixé, il existe une solution acceptable $u^{(0)}_{\kappa,l}(r)$ de l'équation radiale correspondant à l'énergie E_k pour chaque valeur (entière, positive ou nulle) de l ; de plus, à une fonction radiale $u^{(0)}_{k,l}(r)$ déterminée sont associées, par la formule (3), $(2l+1)$ fonctions d'onde $\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ indépendantes. Nous retrouvons ainsi dans ce cas particulier le résultat général démontré au § A-3-b du Chapitre VII : H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z forment un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}_r$, et la donnée des trois indices k, l et m suffit à déterminer une fonction unique de la base correspondante.

2. Les ondes sphériques libres

On peut trouver les fonctions radiales $R_{k,l}^{(0)}(r) = u_{k,l}^{(0)}(r)/r$ en résolvant directement l'équation (6) ou l'équation (4). Cette dernière se ramène en effet facilement (remarque du § 2-c-β ci-dessous) à une équation différentielle connue sous le nom d'"équation de Bessel sphérique", dont les solutions ont été étudiées en détail par ailleurs. Au lieu d'utiliser directement les résultats de cette étude, nous allons voir comment les diverses fonctions propres communes à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z peuvent se déduire simplement de celles qui correspondent à la valeur propre 0 de $\mathbf{L}^2$.

2-a. Relations de récurrence

Définissons l'opérateur :

$$P_+ = P_x + iP_y \tag{11}$$

à partir des composantes P_x et P_y de l'impulsion $\mathbf{P}$. Nous savons que $\mathbf{P}$ est une observable vectorielle (*cf.* Complément B_{VI}, § 5-c), ce qui se traduit par les relations de commutation suivantes [1] entre ses composantes et celles du moment cinétique $\mathbf{L}$:

$$\begin{aligned} &[L_x, P_x] = 0 \\ &[L_x, P_y] = i\hbar\, P_z \\ &[L_x, P_z] = -i\hbar\, P_y \end{aligned} \tag{12}$$

et les égalités qui se déduisent des précédentes par permutation circulaire des indices x, y, z. A partir de ces relations, un calcul algébrique sans difficulté donne les commutateurs de L_z et $\mathbf{L}^2$ avec l'opérateur P_+ ; on trouve :

$$[L_z, P_+] = \hbar\, P_+ \tag{13a}$$

$$[\mathbf{L}^2, P_+] = 2\hbar\,(P_+L_z - P_zL_+) + 2\hbar^2\, P_+ \tag{13b}$$

Considérons alors une fonction propre quelconque $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ commune à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z, les valeurs propres correspondantes étant E_k, $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. Par application des opérateurs L_+ et L_-, on peut obtenir les $2l$ autres fonctions propres associées à la même énergie E_k et la même valeur de l. En effet, comme H_0 commute avec $\mathbf{L}$, on a par exemple :

$$H_0L_+\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) = L_+H_0\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) = E_kL_+\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) \tag{14}$$

et $L_+\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ (qui n'est pas nulle si m est différent de l) est fonction propre de H_0 avec la même valeur propre que $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$. Donc :

$$L_\pm\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) \propto \varphi_{k,l,m\pm1}^{(0)}(\mathbf{r}) \tag{15}$$

Faisons maintenant agir P_+ sur $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$. Tout d'abord, comme H_0 commute avec $\mathbf{P}$, on peut répéter pour $P_+\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}$ le raisonnement précédent. D'autre part,

1. Ces relations peuvent s'obtenir directement à partir de la définition $\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ et des règles de commutation canoniques.

d'après la relation (13a) :

$$L_z P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) = P_+ L_z \varphi^{(0)}_{k,l,m} + \hbar P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,m}$$
$$= (m+1)\hbar P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) \tag{16}$$

$P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,m}$ est donc fonction propre de L_z avec la valeur propre $(m+1)\hbar$. Si l'on utilise de la même façon l'égalité (13b), on voit que la présence du terme $P_z L_+$ implique que $P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,m}$ n'est pas, en général, fonction propre de $\mathbf{L}^2$; toutefois, si $m = l$, la contribution de ce terme est nulle :

$$\mathbf{L}^2 P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,l} = P_+ \mathbf{L}^2 \varphi^{(0)}_{k,l,l} + 2\hbar P_+ L_z \varphi^{(0)}_{k,l,l} + 2\hbar^2 P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,l}$$
$$= [l(l+1) + 2l + 2]\, \hbar^2 P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,l}$$
$$= (l+1)(l+2)\hbar^2 P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,l} \tag{17}$$

Par conséquent, $P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,l}$ est fonction propre commune à H_0, $\mathbf{L}^2$ et L_z avec les valeurs propres E_k, $(l+1)(l+2)\hbar^2$ et $(l+1)\hbar$ respectivement. Comme ces trois observables forment un E.C.O.C. (§ 1), il existe, à un facteur près [2], une seule fonction propre associée à cet ensemble de valeurs propres :

$$P_+ \varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r}) \propto \varphi^{(0)}_{k,l+1,l+1}(\mathbf{r}) \tag{18}$$

Nous allons utiliser les relations de récurrence (15) et (18) pour construire la base $\{\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})\}$ à partir des fonctions $\varphi^{(0)}_{k,0,0}(\mathbf{r})$ correspondant à des valeurs propres nulles [3] pour $\mathbf{L}^2$ et L_z.

2-b. Calcul des ondes sphériques libres

α. Solution de l'équation radiale pour $l = 0$

Pour déterminer les fonctions $\varphi^{(0)}_{k,0,0}(\mathbf{r})$, nous revenons à l'équation radiale (6), dans laquelle nous faisons $l = 0$; compte tenu de la définition (10), cette équation s'écrit alors :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2\right] u^{(0)}_{k,0}(r) = 0 \tag{19}$$

La solution qui s'annule à l'origine [condition (7)] est de la forme :

$$u^{(0)}_{k,0}(r) = a_k \sin kr \tag{20}$$

2. Nous préciserons plus loin (§ 2-b) les coefficients qui assurent l'orthonormalisation de la base $\{\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})\}$ (au sens large, puisque k est un indice continu).

3. Il ne faudrait pas croire que l'opérateur $P_- = P_x - iP_y$ permet de “redescendre” d'une valeur quelconque de l à la valeur zéro. On montre en effet facilement, par un raisonnement analogue au précédent, que :

$$P_- \varphi^{(0)}_{k,l,-l}(\mathbf{r}) \propto \varphi^{(0)}_{k,l+1,-(l+1)}(\mathbf{r})$$

.

Nous choisissons la constante a_k de telle sorte que les fonctions $\varphi^{(0)}_{k,0,0}(\mathbf{r})$ soient orthonormées au sens large, c'est-à-dire que :

$$\int \mathrm{d}^3 r\, \varphi^{(0)*}_{k,0,0}(\mathbf{r})\, \varphi^{(0)}_{k',0,0}(\mathbf{r}) = \delta\,(k-k') \tag{21}$$

Il est facile de montrer (voir ci-dessous) que la condition (21) est vérifiée si :

$$a_k = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tag{22}$$

ce qui donne (Y^0_0 étant égale à $1/\sqrt{4\pi}$) :

$$\varphi^{(0)}_{k,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{\sin kr}{kr} \tag{23}$$

Vérifions que les fonctions (23) satisfont la relation d'orthonormalisation (21). Il suffit pour cela de calculer :

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3 r\, \varphi^{(0)*}_{k,0,0}(\mathbf{r})\, \varphi^{(0)}_{k',0,0}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\pi}kk'\frac{1}{4\pi}\int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \frac{\sin kr}{kr}\,\frac{\sin k'r}{k'r}\int \mathrm{d}\Omega \\ &= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}r \sin\, kr\, \sin\, k'r \end{aligned} \tag{24}$$

En remplaçant les sinus par des exponentielles imaginaires et en étendant l'intervalle d'intégration de $-\infty$ à $+\infty$, on obtient :

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}r \sin\, kr\, \sin\, k'r = \frac{2}{\pi}\left(-\frac{1}{4}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}r\,\left[\mathrm{e}^{i(k+k')r} - \mathrm{e}^{i(k-k')r}\right] \tag{25}$$

Comme k et k' sont tous deux positifs, $k+k'$ est toujours différent de zéro, et la contribution du premier terme du crochet est toujours nulle ; d'après la relation (34) de l'Appendice II, le deuxième terme donne finalement :

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3 r\, \varphi^{(0)*}_{k,0,0}(\mathbf{r})\, \varphi^{(0)}_{k',0,0}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{\pi}\left(-\frac{1}{4}\right)(-2\pi)\,\delta(k-k') \\ &= \delta(k-k') \end{aligned} \tag{26}$$

β. *Construction des autres ondes par récurrence*

Appliquons maintenant l'opérateur P_+ défini en (11) à la fonction $\varphi^{(0)}_{k,0,0}(\mathbf{r})$ que nous venons de trouver. D'après la relation (18) :

$$\begin{aligned}\varphi^{(0)}_{k,1,1}(\mathbf{r}) &\propto P_+\, \varphi^{(0)}_{k,0,0}(\mathbf{r}) \\ &\propto P_+ \frac{\sin kr}{kr}\end{aligned} \tag{27}$$

Dans la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ où nous nous sommes placés dès le début, P_+ est l'opérateur différentiel :

$$P_+ = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{28}$$

Dans la formule (27), il agit sur une fonction de r seul. Or :

$$\begin{aligned} P_+ f(r) &= \frac{\hbar}{i}\left(\frac{x}{r} + i\frac{y}{r}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} f(r) \\ &= \frac{\hbar}{i}\sin\theta\,\mathrm{e}^{i\varphi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} f(r) \end{aligned} \tag{29}$$

On obtient donc :

$$\varphi^{(0)}_{k,1,1}(\mathbf{r}) \propto \sin\theta\,\mathrm{e}^{i\varphi}\left[\frac{\cos kr}{kr} - \frac{\sin kr}{(kr)^2}\right] \tag{30}$$

On reconnaît effectivement la dépendance angulaire de $Y_1^1(\theta,\varphi)$ [Complément A_{VI}, relation (32)] ; par action de L_-, on peut calculer $\varphi^{(0)}_{k,1,0}(\mathbf{r})$ et $\varphi^{(0)}_{k,1,-1}(\mathbf{r})$.

Bien que $\varphi^{(0)}_{k,1,1}(\mathbf{r})$ dépende de θ et φ, l'application de P_+ à cette fonction est encore très simple. Les relations de commutation canoniques indiquent en effet immédiatement que :

$$[P_+, X + iY] = 0 \tag{31}$$

Par conséquent, $\varphi^{(0)}_{k,2,2}(\mathbf{r})$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \varphi^{(0)}_{k,2,2}(\mathbf{r}) &\propto P_+^2 \frac{\sin kr}{kr} \\ &\propto P_+ \frac{x+iy}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{\sin kr}{kr} \\ &\propto (x+iy)P_+\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{\sin kr}{kr} \\ &\propto (x+iy)^2\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{\sin kr}{kr}\right] \end{aligned} \tag{32}$$

De façon générale :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r}) \propto (x+iy)^l\left(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)^l\frac{\sin kr}{kr} \tag{33}$$

La dépendance angulaire de $\varphi^{(0)}_{k,l,l}$ est contenue dans le facteur :

$$(x+iy)^l = r^l(\sin\theta)^l\,\mathrm{e}^{il\varphi} \tag{34}$$

qui est bien proportionnel à $Y_l^l(\theta,\varphi)$.

Posons alors :

$$j_l(\rho) = (-1)^l\,\rho^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l\frac{\sin\rho}{\rho} \tag{35}$$

j_l, ainsi définie, est la *fonction de Bessel sphérique d'ordre l*. Le calcul précédent montre que $\varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r})$ est proportionnelle au produit de $Y_l^l(\theta,\varphi)$ par $j_l(kr)$. Nous prendrons (voir ci-dessous le problème de la normalisation) :

$$R^{(0)}_{k,l}(r) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\,j_l(kr) \tag{36}$$

Les ondes sphériques libres s'écrivent alors :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\, j_l(kr)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{37}$$

Elles vérifient la relation d'orthonormalisation :

$$\int \mathrm{d}^3r\, \varphi^{(0)*}_{k,l,m}(\mathbf{r})\, \varphi^{(0)}_{k',l',m'}(\mathbf{r}) = \delta(k-k')\, \delta_{ll'}\, \delta_{mm'} \tag{38}$$

et la relation de fermeture :

$$\int_0^\infty \mathrm{d}k \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})\, \varphi^{(0)*}_{k,l,m}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{39}$$

Examinons maintenant la normalisation des fonctions (37). Pour cela, commençons par préciser les facteurs de proportionnalité des relations de récurrence (15) et (18). En ce qui concerne la première, nous connaissons déjà ce facteur d'après les propriétés des harmoniques sphériques (*cf.* Complément $\mathrm{A_{VI}}$) :

$$L_\pm\, \varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}\, \varphi^{(0)}_{k,l,m\pm 1}(\mathbf{r}) \tag{40}$$

Quant à la relation (18), on peut montrer assez facilement, en utilisant l'expression explicite de $Y_l^l(\theta,\varphi)$ [formules (4) et (14) du Complément $\mathrm{A_{VI}}$], les égalités (31) et (29) et la définition (35), qu'elle s'écrit compte tenu de (37) :

$$P_+\, \varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar k}{i}\sqrt{\frac{2l+2}{2l+3}}\, \varphi^{(0)}_{k,l+1,l+1}(\mathbf{r}) \tag{41}$$

Dans la relation d'orthonormalisation (38), les facteurs $\delta_{ll'}\delta_{mm'}$ du second membre proviennent de l'intégration angulaire et de l'orthonormalité des harmoniques sphériques. Pour établir la relation (38), il suffit donc de montrer que l'intégrale :

$$I_l(k,k') = \int \mathrm{d}^3r\, \varphi^{(0)*}_{k,l,l}(\mathbf{r})\, \varphi^{(0)}_{k',l,l}(\mathbf{r}) \tag{42}$$

est égale à $\delta(k-k')$. Nous savons déjà, d'après (26), que $I_0(k,k')$ a bien cette valeur. Nous allons par conséquent démontrer que, si :

$$I_l(k,k') = \delta(k-k') \tag{43}$$

alors il en est de même pour $I_{l+1}(k,k')$. La relation (41) permet d'écrire $I_{l+1}(k,k')$ sous la forme :

$$\begin{aligned} I_{l+1}(k,k') &= \frac{1}{\hbar^2 kk'}\,\frac{2l+3}{2l+2}\int \mathrm{d}^3r \left[P_+\, \varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r})\right]^* \left[P_+\, \varphi^{(0)}_{k',l,l}(\mathbf{r})\right] \\ &= \frac{1}{\hbar^2 kk'}\,\frac{2l+3}{2l+2}\int \mathrm{d}^3r\, \varphi^{(0)*}_{k,l,l}(\mathbf{r})\, P_-\, P_+\, \varphi^{(0)}_{k',l,l}(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{44}$$

où $P_- = P_x - iP_y$ est l'adjoint de P_+. Or :

$$P_-\, P_+ = P_x^2 + P_y^2 = \mathbf{P}^2 - P_z^2 \tag{45}$$

$\varphi^{(0)}_{k',l,l}$ est fonction propre de $\mathbf{P}^2$; comme d'autre part P_z est hermitique, il vient :

$$I_{l+1}(k,k') = \frac{1}{\hbar^2 kk'}\,\frac{2l+3}{2l+2}\left\{\hbar^2 k'^2 I_l(k,k') - \int \mathrm{d}^3r \left[P_z\, \varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r})\right]^* \left[P_z\, \varphi^{(0)}_{k',l,l}(\mathbf{r})\right]\right\} \tag{46}$$

Il reste à calculer $P_z\,\varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r})$. En utilisant le fait que $Y_l^l(\theta,\varphi)$ est proportionnelle à $(x+iy)^l/r^l$, on trouve facilement :

$$P_z\,\varphi^{(0)}_{k,l,l}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar k}{i}\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\cos\theta\, Y_l^l(\theta,\varphi)\, j_{l+1}(kr)$$

$$= -\frac{\hbar k}{i}\frac{1}{\sqrt{2l+3}}\,\varphi^{(0)}_{k,l+1,l}(\mathbf{r}) \tag{47}$$

d'après la formule (35) du Complément A_{VI}. En reportant ce résultat dans (46), on obtient finalement :

$$I_{l+1}(k,k') = \frac{2l+3}{2l+2}\frac{k'}{k}I_l(k,k') - \frac{1}{2l+2}I_{l+1}(k,k') \tag{48}$$

L'hypothèse (43) entraîne donc :

$$I_{l+1}(k,k') = \delta(k-k') \tag{49}$$

ce qui achève le raisonnement par récurrence.

2-c. Propriétés

α. *Comportement à l'origine*

Lorsque ρ tend vers zéro, la fonction $j_l(\rho)$ se comporte (voir ci-dessous) comme :

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to 0}{\sim} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \tag{50}$$

Par conséquent, $\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ est proportionnelle à r^l au voisinage de l'origine :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) \underset{r\to 0}{\sim} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}Y_l^m(\theta,\varphi)\frac{(kr)^l}{(2l+1)!!} \tag{51}$$

Pour démontrer la formule (50) à partir de la définition (35), il suffit de développer $\sin\rho/\rho$ en série de puissances de ρ :

$$\frac{\sin\rho}{\rho} = \sum_{p=0}^{\infty}(-1)^p\frac{\rho^{2p}}{(2p+1)!} \tag{52}$$

On applique ensuite l'opérateur $\left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l$, ce qui donne :

$$j_l(\rho) = (-1)^l\rho^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^{l-1}\sum_{p=0}^{\infty}(-1)^p\frac{2p}{(2p+1)!}\rho^{2p-1-1}$$

$$= (-1)^l\rho^l\sum_{p=0}^{\infty}(-1)^p\,\frac{2p(2p-2)(2p-4)\ldots[2p-2(l-1)]}{(2p+1)!}\rho^{2p-2l} \tag{53}$$

Les l premiers termes de la somme ($p=0$ à $l-1$) ont un coefficient nul, et le $(l+1)$ ème s'écrit :

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to 0}{\sim} (-1)^l\,\rho^l\,(-1)^l\,\frac{2l(2l-2)(2l-4)\ldots 2}{(2l+1)!} \tag{54}$$

ce qui démontre (50).

β. *Comportement asymptotique*

Lorsque leur argument tend vers l'infini, les fonctions de Bessel sphériques sont reliées aux fonctions trigonométriques :

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} \frac{1}{\rho}\sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \tag{55}$$

Le comportement asymptotique des ondes sphériques libres est donc :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}Y_l^m(\theta,\varphi)\frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \tag{56}$$

En appliquant une première fois l'opérateur $\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}$ à $\frac{\sin\rho}{\rho}$, on peut écrire $j_l(\rho)$ sous la forme :

$$j_l(\rho) = (-1)^l\rho^l\left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^{l-1}\left[\frac{\cos\rho}{\rho^2} - \frac{\sin\rho}{\rho^3}\right] \tag{57}$$

Dans le crochet, le deuxième terme est négligeable devant le premier pour ρ tendant vers l'infini. De plus, lorsqu'on applique une deuxième fois $\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}$, le terme dominant vient encore de la dérivée du cosinus. On voit donc que :

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} (-1)^l\rho^l\frac{1}{\rho^l}\frac{1}{\rho}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l\sin\rho \tag{58}$$

Comme :

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l\sin\rho = (-1)^l\sin\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \tag{59}$$

on aboutit bien à la formule (55).

Remarque:

Si l'on pose :

$$kr = \rho \tag{60}$$

[k étant défini par la formule (10)], l'équation radiale (4) devient :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\right]R_l(\rho) = 0 \tag{61}$$

C'est l'équation de Bessel sphérique d'ordre l. Elle admet deux solutions linéairement indépendantes, que l'on peut par exemple distinguer par leur comportement à l'origine; l'une d'elles est alors la fonction de Bessel sphérique $j_l(\rho)$, qui vérifie (50) et (55); on peut choisir pour l'autre la "fonction de Neumann sphérique d'ordre l", notée $n_l(\rho)$, et telle que :

$$n_l(\rho) \underset{\rho\to 0}{\sim} \frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} \tag{62a}$$

$$n_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} \frac{1}{\rho}\cos\left(\rho - l\frac{\pi}{2}\right) \tag{62b}$$

3. Relation entre les ondes sphériques libres et les ondes planes

Nous connaissons deux bases distinctes d'états propres de H_0 : les ondes planes $v_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})$ sont fonctions propres des trois composantes de l'impulsion $\mathbf{P}$ avec les valeurs propres qui sont les composantes de $\hbar\mathbf{k}$ – *cf.* relation (C-13) du Chapitre VIII ; les ondes sphériques libres $\varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r})$ sont fonctions propres de $\mathbf{L}^2$ et L_z. Ces deux bases sont différentes parce que $\mathbf{P}$ ne commute pas avec $\mathbf{L}^2$ et L_z.

Une fonction donnée de l'une de ces bases peut évidemment être développée sur l'autre base. Nous allons par exemple exprimer une onde plane $v_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})$ comme superposition linéaire des ondes sphériques libres. Fixons-nous donc un vecteur $\mathbf{k}$ de l'espace ordinaire. L'onde plane $v_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})$ qu'il caractérise étant fonction propre de H_0 avec la valeur propre $\hbar^2\mathbf{k}^2/2\mu$, son développement ne comprendra que des $\varphi_{k,l,m}^{(0)}$ correspondant à cette même énergie, c'est-à-dire telles que :

$$k = |\mathbf{k}| \tag{63}$$

Ce développement sera donc de la forme :

$$v_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{l,m}(\mathbf{k})\, \varphi_{k,l,m}^{(0)}(\mathbf{r}) \tag{64}$$

les indices libres $\mathbf{k}$ et k étant reliés par l'égalité (63). Effectivement, il est facile de montrer, à partir des propriétés des harmoniques sphériques (*cf.* Complément A_{VI}) et des fonctions de Bessel sphériques, que :

$$\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l\, Y_l^{m*}(\theta_k, \varphi_k)\, j_l(kr)\, Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{65}$$

où θ_k et φ_k sont les angles polaires qui repèrent la direction du vecteur $\mathbf{k}$. Si $\mathbf{k}$ est dirigé suivant Oz, le développement (65) se réduit à :

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{ikz} &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}\, j_l(kr)\, Y_l^0(\theta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr)\, P_l(\cos\theta) \end{aligned} \tag{66}$$

où P_l est le polynôme de Legendre de degré l [*cf.* égalité (57) du Complément A_{VI}].

Démontrons tout d'abord la relation (66) ; supposons pour cela que le vecteur $\mathbf{k}$ choisi soit colinéaire à Oz :

$$k_x = k_y = 0 \tag{67}$$

et de même sens. L'égalité (63) devient dans ce cas :

$$k_z = k \tag{68}$$

et nous voulons développer la fonction :

$$\mathrm{e}^{ikz} = \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \tag{69}$$

sur la base $\{\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})\}$. Comme cette fonction est indépendante de l'angle φ, elle va être une combinaison linéaire des seules fonctions de base pour lesquelles $m = 0$:

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} &= \sum_{l=0}^{\infty} a_l\, \varphi^{(0)}_{k,l,0}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} c_l\, j_l(kr)\, Y_l^0(\theta) \end{aligned} \tag{70}$$

Pour calculer les nombres c_l, on peut considérer $\mathrm{e}^{ikr\cos\theta}$ comme une fonction de la variable θ, r jouant le rôle d'un paramètre. Les harmoniques sphériques formant une base orthonormée pour les fonctions de θ et φ, le “coefficient” $c_l\, j_l(kr)$ s'écrit :

$$c_l\, j_l(kr) = \int \mathrm{d}\Omega\, Y_l^{0*}(\theta)\, \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \tag{71}$$

Remplaçons Y_l^0 par son expression à partir de $Y_l^l(\theta,\varphi)$ [formule (25) du Complément $\mathrm{A_{VI}}$] :

$$\begin{aligned} c_l\, j_l(kr) &= \frac{1}{\sqrt{(2l)!}} \int \mathrm{d}\Omega \left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^l Y_l^l(\theta,\varphi)\right]^* \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2l)!}} \int \mathrm{d}\Omega\, Y_l^{l*}(\theta,\varphi) \left[\left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^l \mathrm{e}^{ikr\cos\theta}\right] \end{aligned} \tag{72}$$

car L_+ est l'opérateur adjoint de L_-. La formule (16) du Complément $\mathrm{A_{VI}}$ donne alors :

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^l \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} &= (-1)^l\, \mathrm{e}^{il\varphi} (\sin\theta)^l \frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}(\cos\theta)^l}\, \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \\ &= (-1)^l\, \mathrm{e}^{il\varphi} (\sin\theta)^l (ikr)^l\, \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \end{aligned} \tag{73}$$

Or $(\sin\theta)^l\, \mathrm{e}^{il\varphi}$ n'est autre, à un facteur près, que $Y_l^l(\theta,\varphi)$ [*cf.* formules (4) et (14) du Complément $\mathrm{A_{VI}}$]. Par conséquent :

$$c_l\, j_l(kr) = (ikr)^l \frac{2^l\, l!}{\sqrt{(2l)!}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)!}} \int d\Omega \left|Y_l^l(\theta,\varphi)\right|^2 \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \tag{74}$$

Il suffit alors de choisir une valeur particulière de kr, pour laquelle on connaisse la valeur de $j_l(kr)$, pour pouvoir calculer c_l. Faisons par exemple tendre kr vers zéro : on sait que $j_l(kr)$ se comporte comme $(kr)^l$, et il en est effectivement de même du second membre de l'égalité (74). De façon plus précise, en utilisant 50), on trouve :

$$c_l \frac{1}{(2l+1)!!} = i^l \frac{2^l\, l!}{\sqrt{(2l)!}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)!}} \int \mathrm{d}\Omega \left|Y_l^l(\theta,\varphi)\right|^2 \tag{75}$$

c'est-à-dire, comme Y_l^l est normé à 1 :

$$c_l = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \tag{76}$$

Ceci démontre la formule (66).

La relation générale (65) peut alors être obtenue comme conséquence du théorème d'addition des harmoniques sphériques [formule (70) du Complément $\mathrm{A_{VI}}$]. En effet, lorsque $\mathbf{k}$ a une direction quelconque (d'angles polaires θ_k et φ_k), on peut toujours, par une rotation du système d'axes, se ramener au cas que nous venons de traiter ; par conséquent, le développement (66) reste valable à condition de remplacer kz par $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ et $\cos\theta$ par $\cos\alpha$, où α est l'angle entre $\mathbf{k}$ et $\mathbf{r}$:

$$\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l\, (2l+1)\, j_l(kr)\, P_l(\cos\alpha) \tag{77}$$

Mais le théorème d'addition des harmoniques sphériques permet d'exprimer $P_l(\cos\alpha)$ en fonction des angles (θ,φ) et (θ_k,φ_k), ce qui donne finalement la formule (65).

Les développements (65) et (66) montrent qu'un *état d'impulsion bien définie fait intervenir tous les moments cinétiques orbitaux possibles.*

Pour obtenir le développement d'une fonction $\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r})$ donnée sur les ondes planes, il suffit d'inverser la formule (65) en utilisant la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques fonctions de θ_k et φ_k, qui entraîne :

$$\int \mathrm{d}\Omega\ Y_l^m(\theta_k,\varphi_k)\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi i^l\, j_l(kr)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{78}$$

On trouve donc :

$$\varphi^{(0)}_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{(-1)^l}{4\pi}\, i^l \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \int \mathrm{d}\Omega_k\ Y_l^m(\theta_k,\varphi_k)\ \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{79}$$

Une fonction propre de $\mathbf{L}^2$ et L_z apparaît alors comme une superposition linéaire de toutes les ondes planes de même énergie : *un état de moment cinétique bien défini fait intervenir toutes les directions passibles de l'impulsion.*

Références et conseils de lecture :

Messiah (1.17), App. B § 6 ; Arfken (10.4), § 11.6 ; Butkov (10.8), Chap. 9, § 9 ; voir sous-section fonctions spéciales et tables diverses de la section 10 de la bibliographie.

Complément B_{VIII}

Description phénoménologique des collisions avec absorption

1 Principe de la méthode 979

2 Calcul des sections efficaces 980

2-a Section efficace de diffusion élastique 980

2-b Section efficace d'absorption 981

2-c Section efficace totale. Théorème optique 983

Nous nous sommes limités dans le Chapitre VIII à l'étude de la diffusion élastique [1] de particules par un potentiel. Mais nous avons signalé dans l'introduction que, dans certains cas (en particulier si l'énergie des particules incidentes est élevée), les collisions sont susceptibles de devenir inélastiques, et conduisent à diverses réactions, incluant la création ou l'annihilation de particules. Lorsque de telles réactions sont possibles et qu'on ne cherche à détecter que les diffusions élastiques, on constate que certaines particules du faisceau incident "disparaissent", c'est-à-dire qu'on ne les retrouve ni dans le faisceau transmis ni parmi les particules diffusées élastiquement ; on dit que ces particules ont été *absorbées* lors de l'interaction ; en réalité, elles ont pris part à des réactions autres qu'une simple diffusion élastique. Si l'on ne s'intéresse qu'à la diffusion élastique, on cherchera à décrire globalement l'"absorption", sans entrer dans les détails des autres réactions possibles. Nous allons montrer ici que la méthode des déphasages fournit un cadre commode pour une telle description phénoménologique.

1. Principe de la méthode

Nous supposerons que les interactions responsables de la disparition de particules incidentes sont invariantes par rotation autour de O. L'amplitude de diffusion pourra donc toujours être décomposée en ondes partielles dont chacune correspond à une valeur déterminée du moment cinétique.

Dans ce paragraphe, nous allons voir comment on peut modifier la méthode des déphasages pour tenir compte d'une éventuelle absorption. Reprenons pour cela l'interprétation des ondes partielles que nous avons donnée au § C-3-b-α du Chapitre VIII : une onde entrante libre pénètre dans la zone d'action du potentiel et donne naissance à une onde sortante ; l'influence du potentiel se traduit par le fait que cette onde sortante est multipliée par $e^{2i\delta_l}$. Comme ce facteur a pour module 1 (le déphasage δ_l est réel), l'amplitude de l'onde sortante est égale à celle de l'onde entrante, et par conséquent (voir le calcul du § 2-b ci-dessous), le flux total de l'onde entrante est égal à celui de l'onde sortante : il y a conservation de la probabilité au cours de la diffusion, c'est-à-dire conservation du nombre total de particules. Ces considérations suggèrent que, dans les cas où se produisent des phénomènes d'absorption, on peut en tenir compte de façon simple en donnant au déphasage

1. Une collision est dite élastique si elle ne change, ni la nature, ni l'état interne des particules concernées. Elle est dite inélastique dans le cas contraire.

une partie imaginaire de telle sorte que :

$$\left|e^{2i\delta_l}\right| < 1 \tag{1}$$

L'amplitude de l'onde sortante de moment cinétique l est ainsi plus faible que celle de l'onde entrante dont elle provient ; le flux de probabilité sortant est inférieur au flux entrant, ce qui traduit la "disparition" d'un certain nombre de particules.

Nous allons préciser cette idée et en déduire l'expression des sections efficaces de diffusion et d'absorption. Insistons cependant sur le fait qu'il s'agit là d'une méthode purement phénoménologique : les paramètres par lesquels nous allons caractériser l'absorption (module de $e^{2i\delta_l}$ dans chaque onde partielle) recouvrent en fait une réalité souvent très complexe. Remarquons également que, si la probabilité totale n'est plus conservée, il est impossible de décrire l'interaction par un simple potentiel : un traitement correct de l'ensemble des phénomènes qui peuvent alors se produire au cours de la collision nécessiterait un formalisme plus élaboré que celui que nous avons exposé dans le Chapitre VIII.

2. Calcul des sections efficaces

Nous allons donc reprendre les calculs du § C-4 du Chapitre VIII, en posant :

$$\eta_l = e^{2i\delta_l} \tag{2}$$

Comme la possibilité de produire d'autres réactions que la diffusion élastique se traduit toujours par une diminution du nombre de particules diffusées élastiquement, on doit avoir :

$$|\eta_l| \leqslant 1 \tag{3}$$

(l'égalité correspond aux cas où seule la diffusion élastique est possible). La forme asymptotique de la fonction d'onde décrivant la diffusion élastique est alors [*cf.* formule (C-51) du Chapitre VIII] :

$$v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} -\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) \frac{e^{-ikr}\, e^{il\frac{\pi}{2}} - \eta_l\, e^{ikr}\, e^{-il\frac{\pi}{2}}}{2ikr} \tag{4}$$

2-a. Section efficace de diffusion élastique

Le raisonnement du § C-4-a du Chapitre VIII reste valable, et donne l'amplitude de diffusion $f_k(\theta)$ sous la forme :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\, Y_l^0(\theta) \frac{\eta_l - 1}{2i} \tag{5}$$

On en déduit la section différentielle de diffusion élastique :

$$\sigma_{\text{el}}(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\, Y_l^0(\theta) \frac{\eta_l - 1}{2i} \right|^2 \tag{6}$$

et la section efficace totale de diffusion élastique :

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, |1 - \eta_l|^2 \tag{7}$$

Remarque:
D'après le raisonnement développé au § 1, l'absorption dans l'onde (l) est maximale lorsque $|\eta_l|$ est nul, c'est-à-dire lorsque :

$$\eta_l = 0 \tag{8}$$

La formule (7) indique cependant que, même dans ce cas extrême, la contribution de l'onde (l) à la section efficace de diffusion élastique n'est pas nulle[2]. Autrement dit, même si la région d'interaction est parfaitement absorbante, elle produit des diffusions élastiques. Ce phénomène important est un effet purement quantique ; on peut le rapprocher du comportement d'une onde lumineuse arrivant sur un milieu absorbant : même si l'absorption est totale (sphère ou disque parfaitement noir), on observe une onde diffractée (qui est d'ailleurs concentrée dans un angle solide d'autant plus petit que la surface du disque est plus grande). La diffusion élastique produite par une interaction totalement absorbante est appelée pour cette raison *diffusion d'ombre*.

2-b. Section efficace d'absorption

On définit, suivant le même principe qu'au § A-3 du Chapitre VIII, la section efficace d'absorption σ_{abs} : c'est le rapport entre le nombre de particules absorbées par unité de temps et le flux incident.

Pour calculer cette section efficace, il suffit, comme au § B-2 du Chapitre VIII, d'évaluer la quantité totale de probabilité $\Delta\mathcal{P}$ qui "disparaît" par unité de temps. On peut obtenir cette probabilité à partir du courant $\mathbf{J}$ associé à la fonction d'onde (4) : $\Delta\mathcal{P}$ est égal à la différence entre le flux des ondes entrantes à travers une sphère (S) de rayon R_0 très grand et celui des ondes sortantes, c'est-à-dire à l'opposé du flux algébrique du vecteur $\mathbf{J}$ sortant de cette sphère. Donc :

$$\Delta\mathcal{P} = -\int_{(S)} \mathbf{J} \cdot \mathrm{d}\mathbf{S} \tag{9}$$

avec :

$$\mathbf{J} = \mathrm{Re}\left[v_k^{(\mathrm{diff})*}(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i\mu} \nabla v_k^{(\mathrm{diff})}(\mathbf{r}) \right] \tag{10}$$

Seule la composante radiale J_r du courant contribue à l'intégrale (9) :

$$\Delta\mathcal{P} = -\int_{r=R_0} J_r \, r^2 \, \mathrm{d}\Omega \tag{11}$$

avec :

$$J_r = \mathrm{Re}\left[v_k^{(\mathrm{diff})*}(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i\mu} \frac{\partial}{\partial r} v_k^{(\mathrm{diff})}(\mathbf{r}) \right] \tag{12}$$

Dans la formule (12), la dérivation ne modifie pas la dépendance angulaire des divers termes qui composent $v_k^{(\mathrm{diff})}(\mathbf{r})$ [formule (4)] ; par conséquent, à cause

2. Cette contribution n'est nulle que si $\eta_l = 1$, c'est-à-dire si le déphasage est réel et égal à un multiple entier de π [ceci était déjà visible sur la formule (C-58) du Chapitre VIII].

de l'orthogonalité des harmoniques sphériques, les termes croisés entre une onde partielle (l) dans $v_k^{(\text{diff})}(\mathbf{r})$ et une onde (l') différente dans $v_k^{(\text{diff})*}(\mathbf{r})$ donnent une contribution nulle à l'intégrale (11). On a donc :

$$\Delta\mathcal{P} = -\sum_{l=0}^{\infty} \int_{r=R_0} J_r^{(l)}\, r^2 \,\mathrm{d}\Omega \tag{13}$$

où $J_r^{(l)}$ est la composante radiale du courant associé à l'onde partielle (l). Un calcul simple donne :

$$J_r^{(l)} \underset{r\to\infty}{\sim} -\frac{\hbar k}{\mu}\,\frac{\pi(2l+1)}{k^2 r^2}\left[1-|\eta_l|^2\right]\left|Y_l^0(\theta)\right|^2 \tag{14}$$

c'est-à-dire finalement, puisque $Y_l^0(\theta)$ est normée :

$$\Delta\mathcal{P} = \frac{\hbar k}{\mu}\,\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left[1-|\eta_l|^2\right] \tag{15}$$

La section efficace d'absorption σ_{abs} est alors égale à la probabilité $\Delta\mathcal{P}$ divisée par le courant incident $\hbar k/\mu$:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left[1-|\eta_l|^2\right] \tag{16}$$

On remarque évidemment que σ_{abs} est nulle si tous les η_l ont pour module 1, c'est-à-dire d'après (2) si tous les déphasages sont réels. Dans ce cas, il ne se produit que des diffusions élastiques, et le flux global de probabilité sortant d'une sphère de rayon R_0 grand est constamment nul : la probabilité totale apportée par les ondes entrantes se retrouve intégralement dans les ondes sortantes. Au contraire, lorsque η_l est nul, la contribution de l'onde (l) à la section efficace d'absorption est maximale.

Remarque:

Le calcul de l'expression (15) montre que $\dfrac{\hbar k}{\mu}\,\dfrac{\pi}{k^2}(2l+1)$ est la quantité de probabilité entrant par unité de temps et provenant de l'onde partielle (l). Si l'on divise cette quantité par le courant incident $\hbar k/\mu$, on obtient une surface que l'on peut appeler la "section efficace d'entrée dans l'onde partielle (l)" :

$$\sigma_l = \frac{\pi}{k^2}(2l+1) \tag{17}$$

Cette formule est suceptible d'une interprétation classique. On peut en effet considérer l'onde plane incidente comme décrivant un faisceau de particules d'impulsion $\hbar k$ parallèle à Oz et dont la densité serait uniforme. Quelle est alors la proportion de ces particules qui abordent le potentiel diffuseur avec le moment cinétique $\hbar\sqrt{l(l+1)}$? Nous avons déjà mentionné le lien entre moment cinétique et paramètre d'impact en mécanique classique [*cf.* formule (C-23) du Chapitre VIII] :

$$\mathcal{L} = b|\mathbf{p}| = \hbar k\, b \tag{18}$$

Il suffit alors de tracer, dans le plan passant par O et perpendiculaire à Oz, une couronne circulaire de centre O, de rayon moyen b_l tel que :

$$\hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar k\, b_l \tag{19}$$

et de largeur Δb_l correspondant à $\Delta l = 1$ dans la formule (19) (Fig. 1). Toutes les particules traversant cette surface abordent le potentiel diffuseur avec un moment cinétique égal à $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ à $\hbar$ près. De (19) on tire :

$$b_l = \frac{1}{k}\sqrt{l(l+1)} \simeq \frac{1}{k}\left(l + \frac{1}{2}\right) \tag{20}$$

si $l \gg 1$, et par suite :

$$\Delta b_l = \frac{1}{k} \tag{21}$$

L'aire de la couronne circulaire de la Figure 1 vaut donc :

$$2\pi\, b_l\, \Delta b_l \simeq \frac{\pi}{k^2}(2l+1) \tag{22}$$

On retrouve ainsi très simplement σ_l.

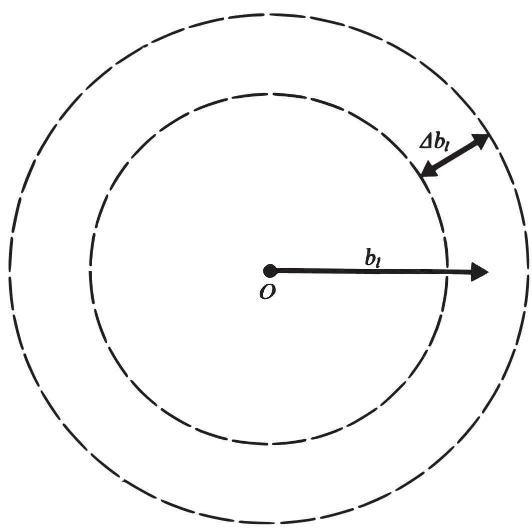


FIGURE *1 – Les particules incidentes doivent aborder le potentiel avec le paramètre d'impact* b_l *à* Δb_l *près pour que leur moment cinétique classique soit* $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ *à* $\hbar$ *près.*

2-c. Section efficace totale. Théorème optique

Lorsqu'une collision peut donner lieu à plusieurs réactions ou diffusions différentes, on définit la section efficace totale σ_{tot} comme la somme des sections efficaces (intégrées sur toutes les directions de l'espace) correspondant à tous ces processus. La section efficace totale est donc le quotient par le flux incident du nombre de particules qui, par unité de temps, participent à l'une ou l'autre des réactions possibles, c'est-à-dire sont affectées par les interactions étudiées.

Si, comme ci-dessus, on traite de façon globale toutes les réactions autres que la diffusion élastique, on a simplement :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{abs}} \tag{23}$$

Les formules (7) et (16) donnent alors :

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \text{Re}\,\eta_l) \tag{24}$$

Or $(1 - \text{Re}\,\eta_l)$ est la partie réelle de $(1 - \eta_l)$ qui apparaît dans l'amplitude de diffusion élastique [formule (5)]. On connaît de plus la valeur de $Y_l^0(\theta)$ pour $\theta = 0$:

$$Y_l^0(0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \tag{25}$$

[*cf.* Complément A_{VI}, relations (57) et (60)]. Par conséquent, si l'on calcule à partir de (5) la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion élastique dans la direction avant, on trouve :

$$\text{Im}\, f_k(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, \frac{1 - \text{Re}\,\eta_l}{2} \tag{26}$$

En comparant cette expression à la formule (24), on voit que :

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k}\, \text{Im}\, f_k(0) \tag{27}$$

Cette relation entre la section efficace totale et la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion élastique vers l'avant est valable de façon tout à fait générale ; elle constitue ce que l'on appelle le *théorème optique*.

Remarque:

Le théorème optique est évidemment valable dans le cas d'une diffusion purement élastique ($\sigma_{\text{abs}} = 0; \sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{el}}$). Le fait que $f_k(0)$, c'est-à-dire l'onde diffusée vers l'avant, soit liée à la section efficace totale était prévisible à partir de la discussion du § B-2-d du Chapitre VIII : c'est l'interférence vers l'avant entre l'onde plane incidente et l'onde diffusée qui permet d'interpréter l'atténuation du faisceau transmis, liée à la diffusion des particules dans toutes les directions de l'espace.

Références et conseils de lecture :

Modèle optique : Valentin (16.1), § X-3. Collisions proton-proton à haute énergie : Amaldi (16.31).

Complément C_{VIII}

Exemples simples d'application de la théorie de la diffusion

1	**Approximation de Born pour un potentiel de Yukawa**	**985**
1-a	Calcul de l'amplitude et de la section efficace de diffusion	985
1-b	Limite de la portée infinie	987
2	**Diffusion par une sphère dure à basse énergie**	**988**
3	**Exercices**	**989**
3-a	Diffusion de l'onde p par une sphère dure	989
3-b	"Puits carré sphérique" : états liés et résonances de diffusion	990

Il n'existe pas de potentiel pour lequel le problème de la diffusion puisse être résolu exactement [1] par un calcul analytique simple. Aussi allons-nous nous contenter, dans les exemples que nous allons traiter ici, d'utiliser des approximations que nous avons introduites dans le Chapitre VIII.

1. Approximation de Born pour un potentiel de Yukawa

Considérons un potentiel de la forme :

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r} \tag{1}$$

où V_0 et α sont des constantes réelles, α étant de plus positif. Ce potentiel est attractif ou répulsif suivant que V_0 est négatif ou positif ; il est d'autant plus intense que $|V_0|$ est plus grand. D'autre part, sa portée est caractérisée par la longueur :

$$r_0 = \frac{1}{\alpha} \tag{2}$$

En effet, comme le montre la Figure 1, $V(r)$ est pratiquement nul dès que r dépasse $2r_0$ ou $3r_0$.

Le potentiel (1) porte le nom de Yukawa, qui eut l'idée de l'associer aux forces nucléaires, dont la portée est de l'ordre du fermi ; pour expliquer l'origine de ce potentiel, Yukawa fut amené à prédire l'existence du méson π, qui fut effectivement découvert par la suite. Remarquons que, pour $\alpha = 0$, on retrouve le potentiel coulombien, qui apparaît ainsi comme un potentiel de Yukawa de portée infinie.

1-a. Calcul de l'amplitude et de la section efficace de diffusion

Nous allons supposer que $|V_0|$ est suffisamment petit pour que l'approximation de Born (§ B-4 du Chapitre VIII) soit valable. D'après la formule (B-47) du Chapitre VIII, l'amplitude de diffusion $f_k^{(B)}(\theta, \varphi)$ est alors donnée par :

$$f_k^{(B)}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \int \mathrm{d}^3 r \, \mathrm{e}^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \, \frac{\mathrm{e}^{-i\alpha r}}{r} \tag{3}$$

1. En réalité, on peut traiter exactement le cas du potentiel coulombien ; il nécessite cependant, comme nous l'avons signalé dans le Chapitre VIII (§ B-1), une méthode spéciale.

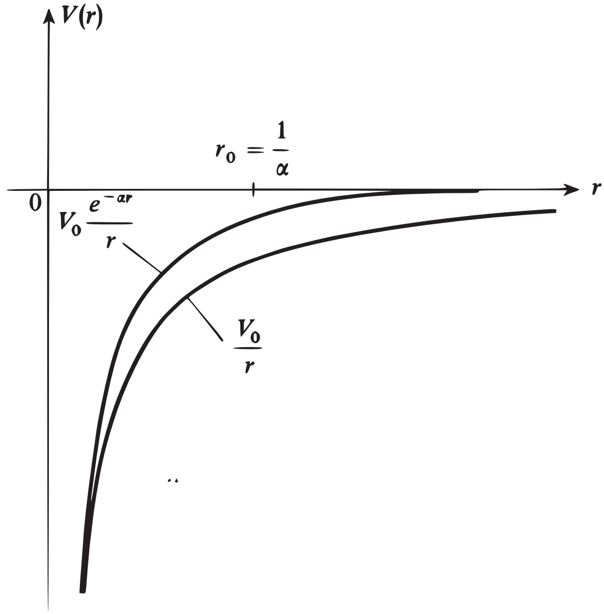


FIGURE *1 – Potentiel de Yukawa et potentiel coulombien. La présence du terme* $\mathrm{e}^{-\alpha r}$ *fait que le potentiel de Yukawa s'annule beaucoup plus rapidement lorsque* $r \gg r_0 = 1/\alpha$ *(portée du potentiel).*

où $\mathbf{K}$ est l'impulsion transférée dans la direction (θ, φ), définie par la relation (B-42) du Chapitre VIII.

L'expression (3) fait intervenir la transformée de Fourier du potentiel de Yukawa. Comme ce potentiel ne dépend que de la variable r, on peut facilement effectuer les intégrations angulaires (§ 2-e de l'Appendice I) et mettre l'amplitude de diffusion sous la forme :

$$f_k^{(B)}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \frac{4\pi}{|\mathbf{K}|} \int_0^\infty r\mathrm{d}r \sin|\mathbf{K}|r \, \frac{\mathrm{e}^{-\alpha r}}{r} \tag{4}$$

On trouve alors après un calcul simple :

$$f_k^{(B)}(\theta, \varphi) = -\frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 + |\mathbf{K}|^2} \tag{5}$$

La Figure 6 du Chapitre VIII montre que :

$$|\mathbf{K}| = 2k \sin \frac{\theta}{2} \tag{6}$$

où k est le module du vecteur d'onde incident et θ l'angle de diffusion.

La section efficace différentielle de diffusion s'écrit donc dans l'approximation de Born :

$$\sigma^{(B)}(\theta) = \frac{4\mu^2 V_0^2}{\hbar^4} \frac{1}{\left[\alpha^2 + 4k^2 \sin^2 \theta/2\right]^2} \tag{7}$$

Elle est indépendante de l'angle azimutal φ, ce qui était prévisible puisque le problème de la diffusion par un potentiel central présente la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident. Par contre, elle dépend, pour une énergie donnée (c'est-à-dire pour k fixé), de l'angle de diffusion : en particulier, la section efficace vers l'avant ($\theta = 0$) est plus grande que la section efficace vers l'arrière ($\theta = \pi$). Enfin, $\sigma^{(B)}(\theta)$ est, pour θ fixé, une fonction décroissante de l'énergie. Remarquons de plus que le signe de V_0 est sans importance pour la diffusion, du moins dans l'approximation de Born.

La section efficace totale de diffusion s'obtient facilement par intégration :

$$\sigma^{(B)} = \int \mathrm{d}\Omega \ \sigma^{(B)}(\theta) = \frac{4\mu^2 V_0^2}{\hbar^4} \frac{4\pi}{\alpha^2(\alpha^2 + 4k^2)} \tag{8}$$

1-b. Limite de la portée infinie

Nous avons noté plus haut que le potentiel de Yukawa tend vers un potentiel coulombien lorsque α tend vers zéro. Que deviennent dans cette limite les formules que nous venons d'établir ?

Pour obtenir le potentiel d'interaction coulombienne entre deux particules de charges respectives $Z_1 q$ et $Z_2 q$ (q étant la charge de l'électron), nous poserons :

$$\begin{aligned} \alpha &= 0 \\ V_0 &= Z_1 Z_2 \, e^2 \end{aligned} \tag{9}$$

avec :

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{10}$$

La formule (7) donne alors :

$$\begin{aligned} \sigma^{(C)}(\theta) &= \frac{4\mu^2}{\hbar^4} \frac{Z_1^2 Z_2^2 \, e^4}{16k^4 \sin^4 \dfrac{\theta}{2}} \\ &= \frac{Z_1^2 Z_2^2 \, e^4}{16E^2 \sin^4 \dfrac{\theta}{2}} \end{aligned} \tag{11}$$

(on a remplacé k par sa valeur en fonction de l'énergie).

Il se trouve que l'expression (11) est effectivement celle de la section efficace de diffusion coulombienne (*formule de Rutherford*). Bien entendu, la façon dont nous l'avons obtenue ne constitue pas une démonstration : la théorie que nous avons utilisée ne s'applique pas au potentiel coulombien. Il est cependant intéressant de constater que l'approximation de Born pour le potentiel de Yukawa donne précisément la formule de Rutherford à la limite où la portée du potentiel tend vers l'infini.

Remarque:

La section efficace totale de diffusion par un potentiel coulombien est infinie, car l'intégrale correspondante diverge aux petites valeurs de θ [l'expression

(8) devient effectivement infinie lorsque α tend vers zéro]. Ceci provient de la portée infinie du potentiel coulombien : même si la particule passe très loin du point O, elle est affectée par le potentiel, et l'on conçoit ainsi que la section efficace de diffusion soit infinie. Dans la réalité cependant, on n'observe jamais d'interaction coulombienne rigoureusement pure jusqu'à des distances infinies : le potentiel créé par une particule chargée est toujours modifié par la présence, dans un voisinage plus ou moins immédiat, d'autres particules de charge opposée (effet d'écran).

2. Diffusion par une sphère dure à basse énergie

Considérons un potentiel central tel que :

$$\begin{aligned} V(r) &= 0 \quad \text{pour} \quad r > r_0 \\ &= \infty \quad \text{pour} \quad r < r_0 \end{aligned} \tag{12}$$

On dit dans ce cas qu'il s'agit d'une "sphère dure" de rayon r_0. Nous supposerons que l'énergie de la particule incidente est suffisamment faible pour que kr_0 soit petit devant 1 ; on peut alors (§ C-3-b-β du Chapitre VIII et exercice 3-a ci-dessous) négliger tous les déphasages sauf celui de l'onde $s(l = 0)$. L'amplitude de diffusion $f_k(\theta)$ s'écrit dans ces conditions :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \mathrm{e}^{i\delta_0(k)} \sin \delta_0(k) \tag{13}$$

(car $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$) ; la section efficace différentielle est isotrope :

$$\sigma(\theta) = |f_k(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \sin^2 \delta_0(k) \tag{14}$$

de sorte que la section efficace totale vaut simplement :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k) \tag{15}$$

Pour calculer le déphasage $\delta_0(k)$, il faut résoudre l'équation radiale correspondant à $l = 0$. Cette équation s'écrit [*cf.* formule (C-35) du Chapitre VIII] :

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + k^2\right] u_{k,0}(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r > r_0 \tag{16}$$

et il faut la compléter par la condition :

$$u_{k,0}(r_0) = 0 \tag{17}$$

puisque le potentiel devient infini en $r = r_0$. La solution $u_{k,0}(r)$ des équations (16) et (17) est unique à un facteur près :

$$\begin{aligned} u_{k,0}(r) &= C \sin k(r - r_0) \quad \text{pour} \quad r > r_0 \\ &= 0 \quad \text{pour} \quad r < r_0 \end{aligned} \tag{18}$$

Le déphasage δ_0 est par définition donné par la forme asymptotique de $u_{k,0}(r)$:

$$u_{k,0}(r) \underset{r \to \infty}{\sim} \sin(kr + \delta_0) \tag{19}$$

On trouve donc à partir de la solution (18) :

$$\delta_0(k) = -kr_0 \tag{20}$$

Si l'on reporte cette valeur dans l'expression (15) de la section efficace totale, on obtient :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 kr_0 \simeq 4\pi r_0^2 \tag{21}$$

puisque par hypothèse kr_0 est petit devant 1 ; σ est donc indépendante de l'énergie, et égale à quatre fois la surface apparente de la sphère dure vue par les particules du faisceau incident. Un calcul basé sur la mécanique classique donnerait comme section efficace cette surface apparente πr_0^2 : seules seraient déviées les particules qui rebondissent élastiquement sur la sphère dure. En mécanique quantique au contraire, on étudie l'évolution de l'onde associée aux particules incidentes, et la variation brutale de $V(r)$ en $r = r_0$ produit un phénomène analogue à la diffraction d'une onde lumineuse.

Remarque:

Même lorsque la longueur d'onde des particules incidentes devient négligeable devant r_0 ($kr_0 \gg 1$), la section efficace quantique ne tend pas vers πr_0^2 ; il est en effet possible, pour k très grand, de sommer la série qui donne la section efficace totale à partir des déphasages [formule (C-58) du Chapitre VIII] ; on trouve alors :

$$\sigma \underset{k \to \infty}{\sim} 2\pi r_0^2 \tag{22}$$

Les effets ondulatoires persistent donc dans la limite des très petites longueurs d'onde ; ceci est dû au fait que le potentiel étudié est discontinu en $r = r_0$: il varie toujours de façon appréciable dans un intervalle inférieur à la longueur d'onde des particules (*cf.* Chap. I, § D-2-a).

3. Exercices

3-a. Diffusion de l'onde *p* par une sphère dure

On veut étudier le déphasage $\delta_1(k)$ produit par une sphère dure dans l'onde $p(l = 1)$ et s'assurer en particulier qu'il devient négligeable devant $\delta_0(k)$ à basse énergie.

α. Ecrire l'équation radiale donnant la fonction $u_{k,1}(r)$ pour $r > r_0$. Montrer que sa solution générale est de la forme :

$$u_{k,1}(r) = C \left[\frac{\sin kr}{kr} - \cos kr + a \left(\frac{\cos kr}{kr} + \sin kr \right) \right]$$

où C et a sont des constantes.

β. Montrer que la définition de $\delta_1(k)$implique que :

$$a = \operatorname{tg} \delta_1(k)$$

γ. Déterminer la constante a à partir de la condition imposée à $u_{k,1}(r)$ en $r = r_0$.

δ. Montrer que, pour k tendant vers zéro, $\delta_1(k)$ se comporte comme[2] $(kr_0)^3$, ce qui le rend négligeable devant $\delta_0(k)$.

3-b. “Puits carré sphérique” : états liés et résonances de diffusion

On considère un potentiel central $V(r)$ tel que :

$$\begin{aligned} V(r) &= -V_0 \quad \text{pour} \quad r < r_0 \\ &= 0 \quad \text{pour} \quad r > r_0 \end{aligned}$$

où V_0 est une constante positive. On posera :

$$k_0 = \sqrt{\frac{2\mu V_0}{\hbar^2}}$$

et on se limitera à l’étude de l’onde $s(l = 0)$.

α. *États liés $(E < 0)$*

(i) Ecrire l’équation radiale dans les deux régions $r > r_0$ et $r < r_0$, ainsi que la condition à l’origine. Montrer que, si l’on pose :

$$\rho = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}$$

$$K = \sqrt{k_0^2 - \rho^2}$$

la fonction $u_0(r)$ est nécessairement de la forme :

$$\begin{aligned} u_0(r) &= A\, e^{-\rho r} \quad \text{pour} \quad r > r_0 \\ &= B \sin Kr \quad \text{pour} \quad r < r_0 \end{aligned}$$

(ii) Ecrire les conditions de raccordement en $r = r_0$. En déduire que les seules valeurs possibles pour ρ sont celles qui vérifient l’équation :

$$\operatorname{tg} Kr_0 = -\frac{K}{\rho}$$

(iii) Discuter cette équation : indiquer le nombre d’états liés s en fonction de la profondeur du puits (r_0 étant fixé), et montrer en particulier que, si cette profondeur est trop faible, il n’y a pas d’état lié.

2. Ce résultat est général : pour un potentiel quelconque de portée finie r_0, le déphasage $\delta_l(k)$ se comporte comme $(kr_0)^{2l+1}$ à basse énergie.

β. *Résonances de diffusion* ($E > 0$)

(i) Ecrire à nouveau l'équation radiale, en posant cette fois :

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$$
$$K' = \sqrt{k_0^2 + k^2}$$

Montrer que $u_{k,0}(r)$ est de la forme :

$$\begin{aligned} u_{k,0}(r) &= A\,\sin(kr + \delta_0) \quad \text{pour} \quad r > r_0 \\ &= B \sin K'r \qquad\quad \text{pour} \quad r < r_0 \end{aligned}$$

(ii) On choisit $A = 1$. Montrer, à partir des conditions de continuité en $r = r_0$, que la constante B et le déphasage δ_0 sont donnés par :

$$B^2 = \frac{k^2}{k^2 + k_0^2 \cos^2 K' r_0}$$
$$\delta_0 = -kr_0 + \alpha(k)$$

avec :

$$\text{tg}\,\alpha(k) = \frac{k}{K'}\text{tg}\,K'r_0$$

(iii) Tracer la courbe représentant B^2 en fonction de k. Cette courbe met en évidence des résonances, pour lesquelles B^2 est maximum. Quelles sont les valeurs de k associées à ces résonances ? Que vaut alors $\alpha(k)$? Montrer que, s'il existe une telle résonance pour une énergie faible ($kr_0 \ll 1$), la contribution correspondante de l'onde s à la section efficace totale est pratiquement maximale.

γ. *Relation entre états liés et résonances de diffusion*

On suppose que $k_0 r_0$ est très voisin de $(2n+1)\dfrac{\pi}{2}$, où n est entier, et l'on pose :

$$k_0 r_0 = (2n+1)\frac{\pi}{2} + \varepsilon \quad \text{avec} \quad \varepsilon \ll 1$$

(i) Montrer que, si ε est positif, il existe un état lié dont l'énergie de liaison $E = -\hbar^2\rho^2/2\mu$ est donnée par :

$$\rho \simeq \varepsilon k_0$$

(ii) Montrer que, si au contraire ε est négatif, il existe une résonance de diffusion à une énergie $E = \hbar^2 k^2/2\mu$ telle que :

$$k^2 \simeq -\frac{2k_0\varepsilon}{r_0}$$

(iii) En déduire que, si l'on diminue progressivement la profondeur du puits (r_0 étant fixé), l'état lié qui disparaît lorsque $k_0 r_0$ passe par un multiple impair de $\pi/2$ donne naissance à une résonance de diffusion à basse énergie.

Références et conseils de lecture :

Messiah (1.17), Chap. IX, §10 et Chap. X, §§ III et IV ; Valentin (16.1), Annexe II.

Chapitre IX

Le spin de l'électron

A	**Introduction du spin de l'électron**	**994**
A-1	Evidence expérimentale	994
A-2	Description quantique : postulats de la théorie de Pauli	996
B	**Propriétés particulières d'un moment cinétique 1/2**	**998**
C	**Description non relativiste d'une particule de spin 1/2**	**1000**
C-1	Observables et vecteurs d'état	1000
C-2	Calcul des prévisions physiques	1005

Jusqu'ici, nous avons considéré l'électron comme un point matériel possédant trois degrés de liberté associés à ses trois coordonnées x, y et z ; aussi la théorie quantique que nous avons développée est-elle basée sur l'hypothèse qu'un état de l'électron est, à un instant donné, caractérisé par une fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ ne dépendant que de x, y et z. Dans ce cadre, nous avons étudié un certain nombre de systèmes physiques et notamment, au Chapitre VII, l'atome d'hydrogène qui présente en particulier l'intérêt de permettre des vérifications expérimentales très précises. On constate effectivement que les résultats obtenus dans ce chapitre rendent bien compte du spectre d'émission et d'absorption de l'hydrogène : ils donnent correctement les niveaux d'énergie et permettent d'expliquer, à partir des fonctions d'onde correspondantes, les règles de sélection (qui indiquent quelles fréquences apparaissent dans le spectre, parmi toutes les fréquences de Bohr a priori possibles). On peut d'ailleurs traiter de façon analogue les atomes à plusieurs électrons (en ayant toutefois recours à des méthodes d'approximation car, même pour l'atome d'hélium à deux électrons, la complexité de l'équation de Schrödinger interdit une solution analytique exacte du problème) ; dans ce cas encore, l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

Cependant, lorsqu'on étudie de manière détaillée les spectres atomiques il apparaît, comme nous allons le voir dans la suite, certains phénomènes qui ne s'interprètent pas dans le cadre de la théorie que nous avons développée. Ce résultat n'est pas surprenant ; on comprend bien en effet qu'il est nécessaire de compléter la théorie précédente par un certain nombre de *corrections relativistes :* il faut tenir compte des modifications apportées par la *cinématique relativiste* (variation de la masse avec la vitesse, etc.), et des *effets magnétiques* que nous avons négligés.

Nous savons d'ailleurs que ces corrections sont faibles (§ C-4-a du Chapitre VII) ; toutefois elles existent effectivement et la précision des mesures expérimentales est largement suffisante pour les mettre en évidence.

En fait, en mécanique quantique relativiste on décrit l'électron par *l'équation de Dirac*. La forme même de cette équation implique une modification profonde dans la description quantique des propriétés de l'électron : en plus des corrections déjà signalées qui concernent ses variables de position, apparaît une nouvelle caractéristique de l'électron, son *spin*. De manière plus générale, la structure du groupe de Lorentz (groupe des transformations relativistes de l'espace-temps) fait apparaître le spin comme une propriété intrinsèque des diverses particules, au même titre que leur masse au repos[1].

Historiquement, le spin de l'électron fut découvert à partir de résultats expérimentaux, avant l'introduction de l'équation de Dirac. De plus, Pauli développa une théorie qui permet d'incorporer aisément, moyennant quelques postulats supplémentaires, le spin à la mécanique quantique non relativiste[2] ; on obtient ainsi pour les spectres atomiques des prévisions théoriques dont l'accord avec l'expérience est excellent[3]).

C'est la théorie de Pauli, beaucoup, plus simple que celle de Dirac, que nous allons développer dans ce chapitre. Nous commencerons, dans le § A, par décrire un certain nombre de résultats expérimentaux qui ont mis en évidence l'existence du spin de l'électron, puis nous préciserons les postulats sur lesquels est basée la théorie de Pauli. Nous examinerons ensuite, dans le § B, les propriétés particulières d'un moment cinétique 1/2. Enfin, nous montrerons au § C comment on peut tenir compte à la fois des variables de position et de spin d'une particule telle que l'électron.

A. Introduction du spin de l'électron

A-1. Evidence expérimentale

Les manifestations expérimentales de l'existence du spin de l'électron sont nombreuses et apparaissent dans divers phénomènes physiques de grande importance. Par exemple, les propriétés magnétiques de nombreux corps et notamment celles des métaux ferromagnétiques ne peuvent s'expliquer si l'on ne tient pas compte du spin. Nous allons toutefois nous limiter ici à un certain nombre de phénomènes simples observés expérimentalement en physique atomique : la structure fine des raies spectrales, l'effet Zeeman et, enfin, le comportement des atomes d'argent dans l'expérience de Stern et Gerlach.

1. Ceci ne signifie cependant pas que le spin soit purement d'origine relativiste ; on peut également le faire apparaître dans le cadre du groupe de Galilée (groupe des changements de repère non relativistes).

2. La théorie de Pauli peut d'ailleurs être obtenue comme limite de la théorie de Dirac lorsque la vitesse de l'électron est faible devant celle de la lumière.

3. Nous verrons par exemple au Chapitre XII, en utilisant la théorie générale des perturbations exposée au Chapitre XI, comment les corrections relativistes et l'existence du spin permettent de rendre compte quantitativement des détails du spectre de l'atome d'hydrogène (qui seraient inexplicables si l'on se limitait à la théorie du Chapitre VII.

A-1-a. Structure fine des raies spectrales

L'étude expérimentale précise des raies spectrales des atomes (atome d'hydrogène par exemple) fait apparaître une *structure fine :* chaque raie comporte en fait plusieurs composantes, de fréquences très voisines [4], mais qu'un appareil à bonne résolution distingue nettement. Cela signifie qu'il existe des groupes de niveaux atomiques très proches mais non confondus ; en particulier, les calculs du § C du Chapitre VII donnent les énergies moyennes des différents groupes de niveaux pour l'atome d'hydrogène, mais n'expliquent pas leur séparation à l'intérieur de chaque groupe.

A-1-b. Effet Zeeman"anormal"

Lorsqu'un atome est plongé dans un champ magnétique uniforme, chacune de ses raies (c'est-à-dire chacune des composantes de structure fine) se divise en un certain nombre de raies équidistantes, séparées par un intervalle proportionnel au champ magnétique : c'est *l'effet Zeeman*. L'origine de l'effet Zeeman se comprend aisément à partir des résultats des Chapitres VI et VII (Complément $\mathrm{D_{VII}}$) ; l'explication est basée sur le fait qu'au moment cinétique orbital **L** d'un électron est associé un moment magnétique

$$\mathbf{M} = \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L} \tag{A-1}$$

où μ_B est le "magnéton de Bohr" :

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \tag{A-2}$$

Cependant, si cette théorie est dans certains cas confirmée par l'expérience (effet Zeeman dit "normal"), elle est dans d'autres cas impuissante à rendre compte quantitativement des phénomènes observés (effet Zeeman dit "anormal"). L'"anomalie" la plus frappante apparaît pour les atomes de numéro atomique Z impair (c'est-à-dire en particulier pour l'atome d'hydrogène) : leurs niveaux se divisent en un *nombre pair de sous-niveaux* Zeeman, alors que ce nombre devrait, d'après la théorie précédente, être toujours impair, puisqu'égal à $(2l+1)$ avec l entier.

A-1-c. Existence de moments cinétiques demi-entiers

La même difficulté se retrouve d'ailleurs à propos de l'expérience de Stern et Gerlach que nous avons décrite au Chapitre IV (§ A-1) : les atomes d'argent du jet se répartissent en deux taches symétriques. Ces résultats suggèrent que les *valeurs demi-entières de* j (dont nous avons vu au § C-2 du Chapitre VI qu'elles étaient a priori possibles) sont effectivement réalisées. Mais ceci pose un problème sérieux, puisque nous avons montré au § D-1-b du même Chapitre VI que le moment cinétique orbital d'une particule telle que l'électron ne pouvait être qu'entier (c'est plus précisément le nombre quantique l qui est entier). Même dans les atomes à plusieurs électrons, chacun de ceux-ci a un moment cinétique orbital entier, et nous montrerons au Chapitre X que, dans ces conditions, le moment cinétique orbital

4. Par exemple, la raie de résonance de l'atome d'hydrogène (transition $2p \leftrightarrow 1s$) est en fait double : les deux composantes sont séparées par un intervalle de l'ordre de 10^{-4} eV, c'est-à-dire environ 10^5 fois plus petit que l'énergie moyenne de la transition $2p - 1s$, égale à 10,2 eV.

global de l'atome est forcément entier. L'existence de moments cinétiques demi-entiers ne peut donc pas être expliquée sans hypothèse supplémentaire.

Remarque:

Il n'est pas possible de mesurer directement le moment cinétique de l'électron à l'aide de l'appareil de Stern et Gerlach : en effet, contrairement aux atomes d'argent, les électrons possèdent une charge électrique q, et la force due à l'interaction entre leur moment magnétique et le champ magnétique inhomogène serait complètement masquée par la force de Laplace $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$.

A-2. Description quantique : postulats de la théorie de Pauli

Pour résoudre les difficultés précédentes, Uehlenbeck et Goudsmit (1925) proposèrent l'hypothèse suivante : l'électron "tourne sur lui-même" (en anglais, "to spin"), ce qui lui confère un moment cinétique intrinsèque, qu'on appelle le spin ; pour interpréter les résultats expérimentaux décrits plus haut, on est conduit de plus à admettre qu'à ce moment cinétique $\mathbf{S}$ est associé un moment magnétique [5] :

$$\mathbf{M}_S = 2\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \tag{A-3}$$

Notons que le coefficient de proportionnalité entre moment cinétique et moment magnétique est deux fois plus grand dans (A-3) que dans (A-1) : on dit que *le rapport gyromagnétique de spin est double du rapport gyromagnétique orbital.*

Pauli précisa ensuite cette hypothèse, et donna du spin une description quantique valable à la limite non relativiste. Les postulats généraux de la mécanique quantique que nous avons énoncés au Chapitre III doivent être complétés par un certain nombre de postulats relatifs au spin, que nous allons maintenant préciser.

Jusqu'ici, nous avons étudié la quantification des *variables orbitales* : à la position $\mathbf{r}$ et l'impulsion $\mathbf{p}$ d'une particule telle que l'électron, nous avons associé des observables $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ agissant dans l'espace des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}$, isomorphe à l'espace $\mathcal{F}$ des fonctions d'onde ; toutes les grandeurs physiques sont des fonctions des variables fondamentales $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$, et les règles de quantification permettent de leur associer des observables agissant dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$. Nous appellerons $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ l'*espace des états orbitaux.*

A ces variables orbitales nous ajoutons des *variables de spin* qui vérifient les postulats suivants :

(i) *L'opérateur de spin* $\mathbf{S}$ *est un moment cinétique.* Cela signifie (§ B-2 du Chapitre VI) que ses trois composantes sont des observables vérifiant les relations de commutation :

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \tag{A-4}$$

et les deux formules qui s'en déduisent par permutation circulaire des indices x, y, z.

5. En fait, lorsqu'on tient compte du couplage de l'électron avec le champ électromagnétique quantifié (électrodynamique quantique), on trouve que le coefficient de proportionnalité entre $\mathbf{M}_S$ et $\mathbf{S}$ n'est pas exactement $2\mu_B/\hbar$. La différence, de l'ordre de 10^{-3} en valeur relative, est facilement observable expérimentalement ; elle est souvent désignée sous le nom de "moment magnétique anormal" de l'électron.

(*ii*) Les opérateurs de spin agissent dans un nouvel espace, "*espace des états de spin*" $\mathcal{E}_s$, où $\mathbf{S}^2$ *et* S_z *constituent un E.C.O.C.* L'espace $\mathcal{E}_s$ est donc engendré par l'ensemble des états propres $|s, m\rangle$ communs à $\mathbf{S}^2$ et S_z :

$$\mathbf{S}^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle \qquad \text{(A-5a)}$$

$$S_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle \qquad \text{(A-5b)}$$

D'après la théorie générale du moment cinétique (§ C du Chapitre VI), nous savons que s ne peut être qu'entier ou demi-entier, et que m prend toutes les valeurs comprises entre $-s$ et $+s$ et différant de ces deux nombres par un entier (éventuellement nul). Une particule donnée est caractérisée par *une valeur unique de s* : on dit que cette particule a un spin s. L'espace des états de spin $\mathcal{E}_s$ est donc toujours de dimension finie $(2s+1)$, et tous les états de spin sont vecteurs propres de $\mathbf{S}^2$ avec la même valeur propre $s(s+1)\hbar^2$.

(*iii*) *L'espace des états* $\mathcal{E}$ de la particule considérée *est le produit tensoriel de* $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ *et* $\mathcal{E}_s$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_\mathbf{r} \otimes \mathcal{E}_s \qquad \text{(A-6)}$$

Par conséquent (§ F du Chapitre II), *toute observable de spin commute avec toute observable orbitale.*

Sauf dans le cas particulier où $s = 0$, il ne suffit donc pas de se donner un ket de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ (c'est-à-dire une fonction d'onde de carré sommable) pour caractériser un état de la particule ; en d'autres termes, les observables X, Y et Z ne constituent pas un E.C.O.C. dans l'espace des états $\mathcal{E}$ de la particule (pas plus que P_x, P_y, P_z ou tout autre E.C.O.C. de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$). Il faut également connaître l'état de spin de la particule, c'est-à-dire adjoindre à l'E.C.O.C. de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ un E.C.O.C. de $\mathcal{E}_s$ formé par des observables de spin, par exemple $\mathbf{S}^2$ et S_z (ou $\mathbf{S}^2$ et S_x). Un état quelconque de la particule est une combinaison linéaire de vecteurs produits tensoriels d'un ket de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ et d'un ket de $\mathcal{E}_s$ (§ C ci-dessous).

(*iv*) *L'électron est une particule de spin 1/2* ($s = 1/2$) et son *moment magnétique intrinsèque* est donné par la formule (A-3). Pour l'électron, la dimension de l'espace $\mathcal{E}_s$ est donc 2.

Remarques:

(*i*) Le proton et le neutron, constituants des noyaux, sont aussi des particules de spin 1/2, mais leurs rapports gyromagnétiques sont différents de celui de l'électron. On connaît à l'heure actuelle des particules de spin 0, 1/2, 1, 3/2, 2, etc.

(*ii*) Pour expliquer l'existence du spin, on pourrait envisager qu'une particule comme l'électron, au lieu d'être ponctuelle, ait une certaine extension spatiale ; ce serait alors la rotation de l'électron sur lui-même qui introduirait un moment cinétique intrinsèque. Il importe cependant de noter que, pour décrire une structure plus complexe qu'un point matériel, il serait nécessaire d'introduire plus de trois variables de position (si par

exemple l'électron se comportait comme un corps solide, il faudrait six variables : trois coordonnées pour repérer un de ses points choisi une fois pour toutes, tel que son centre de gravité, et trois angles pour spécifier son orientation dans l'espace). La théorie que nous envisageons ici est radicalement différente : elle continue à traiter l'électron comme ponctuel (sa position est repérée par trois coordonnées), et le moment cinétique de spin n'est dérivé d'aucune variable de position ni d'impulsion [6]. *Le spin n'a donc pas d'analogue classique.*

B. Propriétés particulières d'un moment cinétique 1/2

Nous nous restreindrons dans la suite au cas de l'électron, particule de spin 1/2. Nous savons, d'après les chapitres précédents, traiter ses variables orbitales. Nous allons maintenant étudier plus en détail ses degrés de liberté de spin.

L'espace des états de spin $\mathcal{E}_s$ est ici à deux dimensions. Nous y prendrons comme base le système orthonormé $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des kets propres communs à $\mathbf{S}^2$ et S_z, qui vérifient les équations :

$$\begin{cases} \mathbf{S}^2 |\pm\rangle = \dfrac{3}{4}\hbar^2 |\pm\rangle & \text{(B-1a)} \\ S_z |\pm\rangle = \pm\dfrac{1}{2}\hbar |\pm\rangle & \text{(B-1b)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \langle + \mid - \rangle = 0 & \text{(B-2a)} \\ \langle + \mid + \rangle = \langle - \mid - \rangle = 1 & \text{(B-2b)} \end{cases}$$

$$|+\rangle \langle +| \quad + \quad |-\rangle \langle -| = \mathbb{1} \tag{B-3}$$

où $\mathbb{1}$ est l'opérateur unité. L'état de spin le plus général est décrit par un vecteur quelconque de $\mathcal{E}_s$:

$$|\chi\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle \tag{B-4}$$

où c_+ et c_- sont des nombres complexes. D'après (B-1a), tous les kets de $\mathcal{E}_s$ sont vecteurs propres de $\mathbf{S}^2$ avec la même valeur propre $3\hbar^2/4$, ce qui entraîne que $\mathbf{S}^2$ est proportionnel à l'opérateur identité de $\mathcal{E}_s$:

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \tag{B-5}$$

(dans le second membre de cette équation, comme on le fait souvent l'opérateur unité $\mathbb{1}$ est sous-entendu). L'opérateur $\mathbf{S}$, étant par définition un moment cinétique, possède toutes les propriétés générales démontrées au § C du Chapitre VI. L'action des opérateurs :

$$S_\pm = S_x \pm iS_y \tag{B-6}$$

6. Il serait d'ailleurs, dans un tel cas, nécessairement entier.

sur les vecteurs de base $|+\rangle$ et $|-\rangle$ est donnée par les formules générales (C-50) du Chapitre VI, où l'on fait $j = s = 1/2$:

$$S_+ |+\rangle = 0 \qquad S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \tag{B-7a}$$
$$S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle \qquad S_- |-\rangle = 0 \tag{B-7b}$$

Tout opérateur agissant dans $\mathcal{E}_s$ peut être représenté, sur la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$, par une matrice 2×2. Rappelons en particulier que, à partir de (B-1b) et (B-7), on trouve les matrices correspondant à S_z, S_y et S_z sous la forme :

$$(\mathbf{S}) = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \tag{B-8}$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ désigne l'ensemble des trois *matrices de Pauli* :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{B-9}$$

Les matrices de Pauli possèdent les propriétés suivantes, que l'on peut aisément vérifier à partir de leur forme explicite (B-9) (voir aussi le Complément $\mathrm{A_{IV}}$) :

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{1} \tag{B-10a}$$
$$\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0 \tag{B-10b}$$
$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \tag{B-10c}$$
$$\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z \tag{B-10d}$$

(il faut adjoindre aux trois dernières formules celles que l'on obtient par permutation circulaire des indices x, y, z). Il découle également de (B-9) que :

$$\mathrm{Tr}\,\sigma_x = \mathrm{Tr}\,\sigma_y = \mathrm{Tr}\,\sigma_z = 0 \tag{B-11a}$$
$$\mathrm{Det}\,\sigma_x = \mathrm{Det}\,\sigma_y = \mathrm{Det}\,\sigma_z = -1 \tag{B-11b}$$

De plus, n'importe quelle matrice 2×2 peut être écrite comme une combinaison linéaire, à coefficients complexes, des trois matrices de Pauli et de la matrice unité ; cela est dû simplement au fait qu'une matrice 2×2 n'a que quatre éléments. Enfin, on démontre facilement (voir Complément $\mathrm{A_{IV}}$) l'identité suivante :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\ \mathbb{1} + i\ \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \tag{B-12}$$

où $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont deux vecteurs quelconques, ou deux opérateurs vectoriels dont les trois composantes commutent avec celles du spin $\mathbf{S}$ (si $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ ne commutent pas entre eux, l'identité reste valable, à condition de conserver dans le second membre l'ordre dans lequel $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ apparaissent au premier membre).

Outre les propriétés qui découlent directement de la théorie générale du moment cinétique, les opérateurs associés au spin de l'électron en possèdent d'autres, liées à la valeur particulière de s (c'est-à-dire de j), qui est la plus petite possible (mis à part zéro). Ces propriétés particulières se déduisent immédiatement de (B-8)

et des formules (B-10) :

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \tag{B-13a}$$

$$S_x S_y + S_y S_x = 0 \tag{B-13b}$$

$$S_x S_y = \frac{i}{2}\hbar S_z \tag{B-13c}$$

$$S_+^2 = S_-^2 = 0 \tag{B-13d}$$

où l'opérateur unité $\mathbb{1}$ est sous-entendu au second membre de (B-13a), comme nous le ferons à partir de maintenant pour simplifier les équations.

C. Description non relativiste d'une particule de spin 1/2

Nous savons maintenant décrire séparément les degrés de liberté externes (orbitaux) et internes (de spin) de l'électron. Nous allons dans ce paragraphe combiner ces différentes notions en un formalisme unique.

C-1. Observables et vecteurs d'état

C-1-a. Espace des états

Lorsque l'on tient compte de l'ensemble de ses degrés de liberté, l'état quantique d'un électron est caractérisé par un ket appartenant à l'espace $\mathcal{E}$ produit tensoriel de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ et $\mathcal{E}_s$ (§ A-2).

On prolonge dans $\mathcal{E}$, suivant la méthode décrite au § F-2-b du Chapitre II, et les opérateurs primitivement définis dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, et ceux qui agissaient initialement dans $\mathcal{E}_s$ (nous continuerons à noter ces prolongements comme les opérateurs dont ils sont issus). On obtient alors un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}$ en juxtaposant un E.C.O.C. de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ et un de $\mathcal{E}_s$: dans $\mathcal{E}_s$, on prend $\mathbf{S}^2$ et S_z (ou $\mathbf{S}^2$ et une composante quelconque de $\mathbf{S}$) ; dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, on peut choisir $\{X, Y, Z\}$, ou $\{P_x, P_y, P_z\}$, ou bien encore, si H désigne l'hamiltonien associé à un potentiel central, $\{H, \mathbf{L}^2, L_z\}$, etc. ; on en déduit divers E.C.O.C. dans $\mathcal{E}$:

$$\{X, Y, Z, \mathbf{S}^2, S_z\} \tag{C-1a}$$

$$\{P_x, P_y, P_z, \mathbf{S}^2, S_z\} \tag{C-1b}$$

$$\{H, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z\} \tag{C-1c}$$

etc. Comme tous les kets de $\mathcal{E}$ sont vecteurs propres de $\mathbf{S}^2$ avec la même valeur propre [formule (B-5)], on peut supprimer $\mathbf{S}^2$ dans les ensembles d'observables.

Nous allons utiliser plus particulièrement ici le premier de ces E.C.O.C., (C-1a). En effet, nous prendrons comme base de $\mathcal{E}$ l'ensemble des vecteurs obtenus par produit tensoriel des kets $|\mathbf{r}\rangle \equiv |x, y, z\rangle$ de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ et des kets $|\varepsilon\rangle$ de $\mathcal{E}_s$:

$$|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle \equiv |x, y, z, \varepsilon\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\varepsilon\rangle \tag{C-2}$$

où x, y, z, composantes du vecteur $\mathbf{r}$, peuvent varier de $-\infty$ à $+\infty$ (indices continus), et ε est égal à + ou − (indice discret). Par définition, $|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle$ est un vecteur propre

commun à X, Y, Z, $\mathbf{S}^2$ et S_z :

$$\begin{aligned} X\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle &= x\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle \\ Y\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle &= y\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle \\ Z\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle &= z\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle \\ \mathbf{S}^2\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle \\ S_z\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle &= \varepsilon\frac{\hbar}{2}\left|\mathbf{r},\,\varepsilon\right\rangle \end{aligned} \tag{C-3}$$

Chaque ket $|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle$ est unique à un facteur près, puisque X, Y, Z, $\mathbf{S}^2$ et S_z constituent un E.C.O.C. Le système $\{|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\}$ est orthonormé (au sens large), car les ensembles $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ et $\{|+\rangle\,,\,|-\rangle\}$ le sont dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ et $\mathcal{E}_s$ respectivement :

$$\langle\mathbf{r}',\,\varepsilon' \mid \mathbf{r},\,\varepsilon\rangle = \delta_{\varepsilon'\varepsilon}\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}) \tag{C-4}$$

($\delta_{\varepsilon'\varepsilon}$ vaut 1 ou 0 suivant que ε' et ε sont identiques ou différents). Il vérifie enfin une relation de fermeture dans $\mathcal{E}$:

$$\sum_\varepsilon \int \mathrm{d}^3r\,|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\langle\mathbf{r},\,\varepsilon| = \int \mathrm{d}^3r\,|\mathbf{r},+\rangle\langle\mathbf{r},\,+| + \int \mathrm{d}^3r\,|\mathbf{r},\,-\rangle\langle\mathbf{r},\,-| = 1 \tag{C-5}$$

C-1-b. Représentation $\{|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\}$

α. Vecteurs d'état

Un état $|\psi\rangle$ quelconque de l'espace $\mathcal{E}$ peut être développé sur la base $\{|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\}$; il suffit pour cela d'utiliser la relation de fermeture (C-5) :

$$|\psi\rangle = \sum_\varepsilon \int \mathrm{d}^3r\,|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\langle\mathbf{r},\,\varepsilon \mid \psi\rangle \tag{C-6}$$

Le *vecteur* $|\psi\rangle$ peut donc être représenté par l'ensemble de ses coordonnées dans la base $\{|\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\}$, c'est-à-dire par les *nombres :*

$$\langle\mathbf{r},\,\varepsilon \mid \psi\rangle = \psi_\varepsilon(\mathbf{r}) \tag{C-7}$$

qui dépendent des trois indices continus x, y, z (plus brièvement $\mathbf{r}$) et de l'indice discret ε (+ ou −). *Pour caractériser complètement l'état d'un électron, il faut donc se donner deux fonctions des variables d'espace x, y et z :*

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}) &= \langle\mathbf{r},\,+ \mid \psi\rangle \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= \langle\mathbf{r},\,- \mid \psi\rangle \end{aligned} \tag{C-8}$$

On écrit souvent ces deux fonctions sous la forme d'un *spineur à deux composantes*, que nous noterons $[\psi](\mathbf{r})$:

$$[\psi](\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \tag{C-9}$$

Le bra $\langle\psi|$ associé au ket $|\psi\rangle$ est donné par l'expression adjointe de (C-6) :

$$\langle\psi| = \sum_\varepsilon \int \mathrm{d}^3r\,\langle\psi \mid \mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\langle\mathbf{r},\,\varepsilon| \tag{C-10}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (C-7) :

$$\langle\psi| = \sum_{\varepsilon} \int \mathrm{d}^3 r\ \psi_{\varepsilon}^*(\mathbf{r})\,\langle\mathbf{r},\,\varepsilon| \tag{C-11}$$

Le bra $\langle\psi|$ est donc représenté par les deux fonctions $\psi_+^*(\mathbf{r})$ et $\psi_-^*(\mathbf{r})$, que l'on peut écrire sous forme du spineur adjoint de (C-9) :

$$[\psi]^\dagger(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix}\psi_+^*(\mathbf{r}) & \psi_-^*(\mathbf{r})\end{pmatrix} \tag{C-12}$$

Avec cette notation, le produit scalaire de deux vecteurs d'état $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$, qui d'après (C-5) est égal à :

$$\begin{aligned}\langle\psi|\varphi\rangle &= \sum_{\varepsilon} \int \mathrm{d}^3 r\,\langle\psi\mid\mathbf{r},\,\varepsilon\rangle\,\langle\mathbf{r},\,\varepsilon\mid\varphi\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3 r\,\left[\psi_+^*(\mathbf{r})\varphi_+(\mathbf{r}) + \psi_-^*(\mathbf{r})\varphi_-(\mathbf{r})\right]\end{aligned} \tag{C-13}$$

s'écrit sous la forme :

$$\langle\psi\mid\varphi\rangle = \int \mathrm{d}^3 r\ [\psi]^\dagger(\mathbf{r})\,[\varphi]\,(\mathbf{r}) \tag{C-14}$$

Cette formule est très semblable à celle qui permet de calculer le produit scalaire de deux kets de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ à partir des fonctions d'onde correspondantes ; il faut cependant noter qu'elle implique, avant l'intégration spatiale, la multiplication matricielle des spineurs $[\psi]^\dagger(\mathbf{r})$ et $[\varphi]\,(\mathbf{r})$. En particulier, la normalisation du vecteur $|\psi\rangle$ se traduit par :

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int \mathrm{d}^3 r\,[\psi]^\dagger\,(\mathbf{r})\,[\psi]\,(\mathbf{r}) = \int \mathrm{d}^3 r\,\left[|\psi_+(\mathbf{r})|^2 + |\psi_-(\mathbf{r})|^2\right] = 1 \tag{C-15}$$

Parmi les vecteurs de $\mathcal{E}$, certains sont des produits tensoriels d'un ket de $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ par un ket de $\mathcal{E}_s$ (c'est le cas par exemple pour les vecteurs de base). Si le vecteur d'état considéré est de ce type :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle \otimes |\chi\rangle \tag{C-16}$$

avec :

$$\begin{aligned}|\varphi\rangle &= \int \mathrm{d}^3 r\ \varphi(\mathbf{r})\,|\mathbf{r}\rangle\ \in \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \\ |\chi\rangle &= c_+\,|+\rangle + c_-\,|-\rangle\ \in \mathcal{E}_s\end{aligned} \tag{C-17}$$

Le spineur qui lui est associé prend la forme simple :

$$[\psi](\mathbf{r}) = \begin{pmatrix}\varphi(\mathbf{r})c_+ \\ \varphi(\mathbf{r})c_-\end{pmatrix} = \varphi(\mathbf{r})\begin{pmatrix}c_+ \\ c_-\end{pmatrix} \tag{C-18}$$

En effet, par suite de la définition du produit scalaire dans $\mathcal{E}$, on a dans ce cas :

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r},\,+\mid\psi\rangle = \langle\mathbf{r}\mid\varphi\rangle\,\langle+\mid\chi\rangle = \varphi(\mathbf{r})c_+ \tag{C-19a}$$

$$\psi_-(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r},\,-\mid\psi\rangle = \langle\mathbf{r}\mid\varphi\rangle\,\langle-\mid\chi\rangle = \varphi(\mathbf{r})c_- \tag{C-19b}$$

Le carré de la norme de $|\psi\rangle$ est alors donné par :

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle\,\langle\chi|\chi\rangle = \left(|\,c_+\,|^2 + (|\,c_-\,|^2\right)\int \mathrm{d}^3 r\,|\,\varphi(\mathbf{r})\,|^2 \tag{C-20}$$

β. *Opérateurs*

Soit $|\psi'\rangle$ le ket obtenu par action de l'opérateur linéaire A sur le ket $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}$. D'après les résultats du paragraphe précédent, $|\psi'\rangle$ et $|\psi\rangle$ peuvent être représentés par des spineurs à deux composantes $[\psi'](\mathbf{r})$ et $[\psi](\mathbf{r})$. Nous allons montrer maintenant que l'on peut associer à A une matrice 2×2 $[\![A]\!]$ telle que :

$$[\psi'](\mathbf{r}) = [\![A]\!][\psi](\mathbf{r}) \tag{C-21}$$

et dont les éléments demeurent en général des opérateurs différentiels vis-à-vis de la variable $\mathbf{r}$.

(i) Opérateurs de spin. Ils étaient initialement définis dans $\mathcal{E}_s$. Par conséquent, ils n'agissent que sur l'indice ε des vecteurs de base $|\mathbf{r},\, \varepsilon\rangle$, et leur forme matricielle est celle que nous avons rappelée au § B. Nous nous contenterons de prendre un exemple, disons celui de l'opérateur S_+. Son action sur un vecteur $|\psi\rangle$, développé comme en (C-6), donne un vecteur $|\psi'\rangle$ tel que :

$$|\psi'\rangle = \hbar \int \mathrm{d}^3r\ \psi_-(\mathbf{r})\,|\mathbf{r},\, +\rangle \tag{C-22}$$

puisque S_+ annihile tous les kets $|\mathbf{r},\, +\rangle$ et transforme $|\mathbf{r},\, -\rangle$ en $\hbar\,|\mathbf{r},\, +\rangle$. Les composantes de $|\psi'\rangle$ sur la base $\{|\mathbf{r},\, \varepsilon\rangle\}$ sont, d'après (C-22) :

$$\langle \mathbf{r},\, + \,|\psi'\rangle = \psi'_+(\mathbf{r}) = \hbar\psi_-(\mathbf{r})$$

$$\langle \mathbf{r},\, - \,|\psi'\rangle = \psi'_-(\mathbf{r}) = 0 \tag{C-23}$$

Le spineur représentant $|\psi'\rangle$ sera donc :

$$[\psi'](\mathbf{r}) = \hbar\begin{pmatrix} \psi_-(\mathbf{r}) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{C-24}$$

C'est bien ce que l'on obtient si l'on multiplie matriciellement le spineur $[\psi](\mathbf{r})$ par :

$$[\![S_+]\!] = \frac{\hbar}{2}(\sigma_x + i\sigma_y) = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{C-25}$$

(ii) Opérateurs orbitaux. Au contraire des précédents, ils laissent toujours inchangé l'indice ε des vecteurs de base $|\mathbf{r},\, \varepsilon\rangle$: considérés comme des matrices 2×2, ils sont toujours proportionnels à la matrice unité. D'autre part, leur action sur la dépendance en $\mathbf{r}$ des spineurs est identique à celle qu'ils ont sur les fonctions d'onde ordinaires. Prenons par exemple les kets $|\psi'\rangle = X\,|\psi\rangle$ et $|\psi''\rangle = P_x\,|\psi\rangle$. Leurs composantes dans la base $\{|\mathbf{r},\, \varepsilon\rangle\}$ valent respectivement :

$$\psi'_\varepsilon(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r},\, \varepsilon \mid X \mid \psi\rangle = x\ \psi_\varepsilon(\mathbf{r}) \tag{C-26a}$$

$$\psi''_\varepsilon(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r},\, \varepsilon \mid P_x \mid \psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi_\varepsilon(\mathbf{r}) \tag{C-26b}$$

Les spineurs $[\psi'](\mathbf{r})$ et $[\psi''](\mathbf{r})$ s'obtiennent donc à partir de $[\psi](\mathbf{r})$ au moyen des matrices 2×2 :

$$[\![X]\!] = \begin{pmatrix} x & 0 \\ 0 & x \end{pmatrix} \tag{C-27a}$$

$$[\![P_x]\!] = \frac{\hbar}{i}\begin{pmatrix} \dfrac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \dfrac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \tag{C-27b}$$

(iii) Opérateurs mixtes. L'opérateur le plus général agissant dans $\mathcal{E}$ est représenté, dans la notation matricielle, par une matrice 2×2 dont les éléments sont des opérateurs différentiels portant sur les variables $\mathbf{r}$. Par exemple :

$$[\![L_z S_z]\!] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix} \tag{C-28}$$

ou :

$$[\![\mathbf{S} \cdot \mathbf{P}]\!] = \frac{\hbar}{2}(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) = \frac{\hbar^2}{2i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{C-29}$$

Remarques:

(*i*) La représentation spinorielle $\{|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle\}$ est analogue à la représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ de $\mathcal{E}_\mathbf{r}$: l'élément de matrice $\langle\psi|A|\varphi\rangle$ d'un opérateur A quelconque de $\mathcal{E}$ est donné par la formule :

$$\langle\psi|A|\varphi\rangle = \int \mathrm{d}^3 r [\psi]^\dagger(\mathbf{r})[\![A]\!][\varphi](\mathbf{r}) \tag{C-30}$$

où $[\![A]\!]$ désigne la matrice 2×2 représentant l'opérateur A (on effectue d'abord les produits matriciels, puis on intègre dans tout l'espace). On n'aura recours à cette représentation que dans les cas où elle simplifie raisonnements et calculs : comme dans $\mathcal{E}_\mathbf{r}$, on utilisera autant que possible les vecteurs et opérateurs eux-mêmes.

(ii) Il existe évidemment aussi une représentation $\{|\mathbf{p}, \varepsilon\rangle\}$, dont les vecteurs de base sont les vecteurs propres communs à l'E.C.O.C. des opérateurs $\{P_x, P_y, P_z, \mathbf{S}^2, S_z\}$. La définition du produit scalaire dans $\mathcal{E}$ donne :

$$\langle\mathbf{r}, \varepsilon \mid \mathbf{p}, \varepsilon'\rangle = \langle\mathbf{r} \mid \mathbf{p}\rangle \langle\varepsilon \mid \varepsilon'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \delta_{\varepsilon\varepsilon'} \tag{C-31}$$

Dans la représentation $\{|\mathbf{p}, \varepsilon\rangle\}$, on associe à chaque vecteur $|\psi\rangle$ de $\mathcal{E}$ un spineur à deux composantes :

$$[\overline{\psi}](\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} \overline{\psi}_+(\mathbf{p}) \\ \overline{\psi}_-(\mathbf{p}) \end{pmatrix} \tag{C-32}$$

avec :

$$\begin{aligned} \overline{\psi}_+(\mathbf{p}) &= \langle\mathbf{p}, + \mid \psi\rangle \\ \overline{\psi}_-(\mathbf{p}) &= \langle\mathbf{p}, - \mid \psi\rangle \end{aligned} \tag{C-33}$$

D'après (C-31), $\overline{\psi}_+(\mathbf{p})$ et $\overline{\psi}_-(\mathbf{p})$ sont les transformées de Fourier de $\psi_+(\mathbf{r})$ et $\psi_-(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \overline{\psi}_\varepsilon(\mathbf{p}) = \langle\mathbf{p}, \varepsilon \mid \psi\rangle &= \sum_{\varepsilon'} \int \mathrm{d}^3 r \, \langle\mathbf{p}, \varepsilon \mid \mathbf{r}, \varepsilon'\rangle \langle\mathbf{r}, \varepsilon' \mid \psi\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3 r \; \mathrm{e}^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi_\varepsilon(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{C-34}$$

Les opérateurs sont encore représentés par des matrices 2×2, celles qui correspondent aux opérateurs de spin restant les mêmes qu'en représentation $\{|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle\}$.

C-2. Calcul des prévisions physiques

A partir du formalisme que nous venons d'expliciter, l'application des postulats énoncés au Chapitre III permet d'obtenir les prédictions concernant les diverses mesures que l'on peut envisager d'effectuer sur un électron. Nous allons en donner quelques exemples.

Précisons tout d'abord l'interprétation probabiliste des composantes $\psi_+(\mathbf{r})$ et $\psi_-(\mathbf{r})$ du vecteur d'état $|\psi\rangle$, que nous supposerons normé [formule (C-15)]. Imaginons pour cela une mesure simultanée de la position de l'électron et de la composante de son spin suivant Oz. Comme X, Y, Z et S_z constituent un E.C.O.C., il existe un seul vecteur d'état correspondant à un résultat donné : x, y, z et $\pm\hbar/2$. La probabilité $\mathrm{d}^3\mathcal{P}(\mathbf{r},+)$ pour que l'électron soit trouvé dans le volume infinitésimal d^3r autour du point $\mathbf{r}(x,y,z)$ avec son spin "vers le haut" (composante suivant Oz égale à $+\hbar/2$) vaut :

$$\mathrm{d}^3\mathcal{P}(\mathbf{r},+) = |\langle \mathbf{r},+\,|\psi\rangle|^2\,\mathrm{d}^3r = |\psi_+(\mathbf{r})|^2\,\mathrm{d}^3r \tag{C-35}$$

De la même façon :

$$\mathrm{d}^3\mathcal{P}(\mathbf{r},-) = |\langle \mathbf{r},-\,|\psi\rangle|^2\,\mathrm{d}^3r = |\psi_-(\mathbf{r})|^2\,\mathrm{d}^3r \tag{C-36}$$

est la probabilité pour que l'électron soit trouvé dans le même volume que ci-dessus mais avec son spin "vers le bas" (composante sur Oz égale à $-\hbar/2$).

Si c'est la composante du spin le long de Ox que l'on mesure en même temps que la position, il suffit d'utiliser les formules (A-20) du Chapitre IV. Les opérateurs X, Y, Z et S_x forment aussi un E.C.O.C. : au résultat de mesure $\{x,\, y,\, z,\, \pm\hbar/2\}$ correspond un seul vecteur d'état :

$$|\mathbf{r}\rangle\,|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[|\mathbf{r},\,+\rangle \pm |\mathbf{r},\,-\rangle] \tag{C-37}$$

La probabilité pour que l'électron se trouve dans le volume d^3r autour du point $\mathbf{r}$ avec son spin dans la direction positive de l'axe Ox est donc :

$$\mathrm{d}^3r \times \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\,[\langle \mathbf{r},\,+\mid\psi\rangle + \langle \mathbf{r},\,-\mid\psi\rangle]\right|^2 = \frac{1}{2}\,|\psi_+(\mathbf{r}) + \psi_-(\mathbf{r})|^2\;\mathrm{d}^3r \tag{C-38}$$

On peut évidemment mesurer l'impulsion de l'électron au lieu de sa position. On utilisera alors les composantes de $|\psi\rangle$ selon les vecteurs $|\mathbf{p},\,\varepsilon\rangle$ [*cf.* remarque *(ii)* du § 1], c'est-à-dire les transformées de Fourier $\overline{\psi}_\pm(\mathbf{p})$ de $\psi_\pm(\mathbf{r})$. La probabilité $\mathrm{d}^3\mathcal{P}(\mathbf{p},\,\pm)$ pour que l'impulsion soit $\mathbf{p}$ à d^3p près et la composante du spin suivant $Oz \pm \hbar/2$ est donnée par :

$$\mathrm{d}^3\mathcal{P}(\mathbf{p},\,\pm) = |\,\langle \mathbf{p},\,\pm|\psi\rangle\,|^2\;\mathrm{d}^3p = |\overline{\psi}_\pm(\mathbf{p})|^2\;\mathrm{d}^3p \tag{C-39}$$

Les diverses mesures que nous avons envisagées jusqu'ici sont toutes "complètes", en ce sens qu'elles portent chaque fois sur un E.C.O.C. Pour des "mesures incomplètes",

plusieurs états orthogonaux correspondront au même résultat, et il faudra sommer les carrés des modules des amplitudes de probabilité correspondantes.

Par exemple, si l'on ne cherche pas à mesurer son spin, la probabilité $d^3\mathcal{P}(\mathbf{r})$ pour trouver l'électron dans le volume d^3r au voisinage du point $\mathbf{r}$ vaut :

$$d^3\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \left[|\psi_+(\mathbf{r})|^2 + |\psi_-(\mathbf{r})|^2\right] d^3r \tag{C-40}$$

En effet, au résultat $\{x, y, z\}$ sont associés deux vecteurs d'état orthogonaux, $|\mathbf{r}, +\rangle$ et $|\mathbf{r}, -\rangle$, les amplitudes de probabilité correspondantes étant $\psi_+(\mathbf{r})$ et $\psi_-(\mathbf{r})$.

Calculons enfin la probabilité $\mathcal{P}_+$ pour que la composante du spin suivant Oz soit $+\hbar/2$ (on ne cherche pas à mesurer les variables orbitales). Il existe une infinité d'états orthogonaux, par exemple tous les $|\mathbf{r}, +\rangle$ avec $\mathbf{r}$ quelconque, qui correspondent au résultat de mesure. Il faut donc sommer sur toutes les valeurs possibles de $\mathbf{r}$ les carrés des modules des amplitudes $\langle \mathbf{r}, + \mid \psi\rangle = \psi_+(\mathbf{r})$, ce qui donne :

$$\mathcal{P}_+ = \int d^3r \; |\psi_+(\mathbf{r})|^2 \tag{C-41}$$

Bien entendu, s'il s'agit de la composante du spin selon Ox et non Oz, on intègre dans tout l'espace le résultat (C-38). Ces considérations généralisent celles du § B-2 du Chapitre IV, où nous ne nous préoccupions que des observables de spin, puisque les variables orbitales pouvaient être traitées classiquement.

Références et conseils de lecture :

Historique de la découverte du spin et références aux articles originaux : Jammer (4.8), § 3-4.

Manifestation du spin en Physique Atomique : Eisberg et Resnick (1.3), Chap. 8 ; Born (11.4), Chap. VI ; Kuhn (11.1), Chap. III, §§ A5, A6 et F ; voir références du Chapitre IV sur l'expérience de Stern et Gerlach.

Moment magnétique de spin de l'électron : Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XII ; Crane (11.16).

Equation de Dirac : Schiff (1.18), Chap. 13 ; Messiah (1.17), Chap. XX ; Bjorken et Drell (2.6), Chap. 1 à 4. Voir aussi Omnès (16.13), Chap. X.

Groupe de Lorentz : Bacry (10.31), Chap. 7 et 8 ; Omnès (16.13), Chap. IV.

Particules de Spin 1 : Messiah (1.17), Chap. XIII, § 21.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE IX

On trouvera à la suite du Chapitre IV plusieurs compléments concernant les propriétés du spin 1/2 ; c'est pourquoi ce Chapitre IX comporte seulement deux compléments.

A_{IX} : OPÉRATEURS DE ROTATION POUR UNE PARTICULE DE SPIN 1/2	Ce complément fait suite au Complément B_{VI} et étudie de façon détaillée le lien entre le moment cinétique d'un spin $\frac{1}{2}$ et les rotations géométriques de ce spin. Difficulté moyenne, peut être sauté en première lecture.
B_{IX} : EXERCICES	L'exercice 4 est corrigé en détail ; il étudie la polarisation d'un jet de particules de spin $\frac{1}{2}$ par réflexion sur un matériau ferromagnétique aimanté, méthode effectivement utilisée dans certaines expériences.

Complément A_{IX}

Opérateurs de rotation pour une particule de spin 1/2

1 Opérateurs de rotation dans l'espace des états 1009
1-a Moment cinétique total 1009
1-b Décomposition des opérateurs de rotation en produits tensoriels 1009
2 Rotation des états de spin 1010
2-a Calcul explicite des opérateurs de rotation dans $\mathcal{E}_s$ . . . 1010
2-b Opérateur associé a une rotation d'angle 2π 1011
2-c Lien entre le caractère vectoriel de **S** et le comportement d'un état de spin dans une rotation 1012
3 Rotation des spineurs à deux composantes 1013

Nous allons appliquer au cas d'une particule de spin 1/2 les notions sur les rotations introduites dans le Complément B_{VI} : nous étudierons d'abord la forme que prennent dans ce cas les opérateurs de rotation ; nous examinerons ensuite le comportement, dans une rotation, du ket représentant l'état de la particule et du spineur à deux composantes qui lui est associé.

1. Opérateurs de rotation dans l'espace des états

1-a. Moment cinétique total

Une particule de spin 1/2 possède un moment cinétique orbital **L** et un moment cinétique de spin **S**. Il est naturel de définir son moment cinétique total comme la somme de ces deux moments cinétiques :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{1}$$

Cette définition est bien conforme aux considérations générales développées dans le Complément B_{VI} : elle assure en effet que non seulement **R** et **P**, mais aussi **S**, sont des observables vectorielles (il suffit, pour le vérifier, de calculer les commutateurs entre les composantes de ces observables et celles de **J** ; *cf.* § 5-c du Complément B_{VI}).

1-b. Décomposition des opérateurs de rotation en produits tensoriels

A la rotation géométrique d'un angle α autour du vecteur unitaire **u**, que nous notons $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$, est associé, dans l'espace des états de la particule considérée, l'opérateur de rotation (*cf.* Complément B_{VI}, § 4) :

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha \mathbf{J}\cdot\mathbf{u}} \tag{2}$$

où **J** est le moment cinétique total (1).

Comme $\mathbf{L}$ agit seulement dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ et $\mathbf{S}$ dans $\mathcal{E}_s$ (ce qui entraîne en particulier que toute composante de $\mathbf{L}$ commute avec toute composante de $\mathbf{S}$), on peut écrire $R_{\mathbf{u}}(\alpha)$ sous la forme d'un produit tensoriel :

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha) = {}^{(\mathbf{r})}R_{\mathbf{u}}(\alpha) \otimes {}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha) \tag{3}$$

où :

$${}^{(\mathbf{r})}R_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{L}\cdot\mathbf{u}} \tag{4}$$

et :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{S}\cdot\mathbf{u}} \tag{5}$$

sont les opérateurs de rotation associés à $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$ dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ et $\mathcal{E}_s$ respectivement.

Par conséquent, si l'on effectue la rotation $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\alpha)$ sur une particule de spin 1/2 dont l'état est caractérisé par un ket produit tensoriel :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle \otimes |\chi\rangle \tag{6}$$

avec :

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &\in \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \\ |\chi\rangle &\in \mathcal{E}_s \end{aligned} \tag{7}$$

son état après rotation sera :

$$|\psi'\rangle = R_{\mathbf{u}}(\alpha)\,|\psi\rangle = \left[{}^{(\mathbf{r})}R_{\mathbf{u}}(\alpha)\,|\varphi\rangle\right] \otimes \left[{}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha)\,|\chi\rangle\right] \tag{8}$$

L'état de spin de la particule est donc lui aussi affecté par la rotation ; c'est ce que nous allons étudier plus en détail au § 2.

2. Rotation des états de spin

Nous avons déjà étudié (§ 3 du Complément B_{VI}) les opérateurs de rotation ${}^{(\mathbf{r})}R$ dans l'espace $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$. Nous allons nous intéresser ici aux opérateurs ${}^{(s)}R$ agissant dans l'espace des états de spin $\mathcal{E}_s$.

2-a. Calcul explicite des opérateurs de rotation dans $\mathcal{E}_s$

Posons comme au Chapitre IX :

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \tag{9}$$

Nous voulons calculer l'opérateur :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{S}\cdot\mathbf{u}} = \mathrm{e}^{-i\frac{\alpha}{2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u}} \tag{10}$$

Utilisons pour cela la définition d'une exponentielle d'opérateur :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha) = 1 - \frac{i\alpha}{2}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u} + \frac{1}{2!}\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)^2(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u})^2 + ... + \frac{1}{n!}\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)^n(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u})^n + ... \tag{11}$$

Or, en appliquant l'identité (B-12) du Chapitre IX, on voit immédiatement que :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u})^2 = \mathbf{u}^2 = 1 \tag{12}$$

ce qui entraîne :

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u})^n = \begin{cases} 1 & \text{si } n \text{ est pair} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u} & \text{si } n \text{ est impair} \end{cases} \tag{13}$$

Par conséquent, si l'on regroupe séparément les termes pairs et impairs, le développement (11) s'écrit :

$$\begin{aligned} {}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha) = & \left[1 - \frac{1}{2!}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 + ... + \frac{(-1)^p}{(2p)!}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p} + ...\right] \\ & - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}\left[\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{3!}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^3 + ... + \frac{(-1)^p}{(2p+1)!}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2p+1} + ...\right] \end{aligned} \tag{14}$$

c'est-à-dire finalement :

$$\boxed{{}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\alpha) = \cos\frac{\alpha}{2} - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{u}\sin\frac{\alpha}{2}} \tag{15}$$

Sous cette forme, il sera très facile de calculer l'action de l'opérateur ${}^{(s)}R$ sur un état de spin quelconque.

On peut, à partir de cette formule, écrire explicitement la matrice de rotation ${R_{\mathbf{u}}}^{(1/2)}(\alpha)$ dans la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$: on connaît en effet [formules (B-9) du Chapitre IX] les matrices représentant les opérateurs σ_x, σ_y et σ_z. On trouve ainsi :

$$R_{\mathbf{u}}^{(1/2)}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2} - iu_z\sin\frac{\alpha}{2} & (-iu_x - u_y)\sin\frac{\alpha}{2} \\ (-iu_x + u_y)\sin\frac{\alpha}{2} & \cos\frac{\alpha}{2} + iu_z\sin\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix} \tag{16}$$

où u_x, u_y et u_z sont les composantes cartésiennes du vecteur $\mathbf{u}$.

2-b. Opérateur associé a une rotation d'angle 2π

Si l'angle de rotation α est pris égal à 2π, la rotation géométrique $\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(2\pi)$ coïncide, quel que soit le vecteur $\mathbf{u}$, avec la rotation identité. Pourtant, si l'on fait $\alpha = 2\pi$ dans la formule (15), on voit que :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(2\pi) = -1 \tag{17}$$

alors que :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(0) = 1 \tag{18}$$

L'opérateur associé à une rotation d'angle 2π n'est pas l'opérateur identité, mais son opposé ; la loi de groupe n'est donc conservée que localement dans la correspondance entre rotations géométriques et opérateurs de rotation dans $\mathcal{E}_s$ [voir la discussion du Complément B_{VI}, remarque (*iii*) du § 3-c-γ]. Ceci est dû à la valeur demi-entière du moment cinétique de spin de la particule que nous considérons.

Le fait que l'état de spin change de signe au cours d'une rotation d'angle 2π n'est pas gênant, puisque deux vecteurs d'état ne différant que par un facteur de phase global ont les mêmes propriétés physiques. Il est plus important d'étudier la façon dont se transforme une observable A au cours d'une telle rotation. On vérifie aisément que :

$$A' = {}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(2\pi)\, A\, {}^{(s)}R_{\mathbf{u}}^{\dagger}(2\pi) = A \tag{19}$$

Ce résultat est satisfaisant physiquement : une rotation de 2π ne peut modifier l'appareil de mesure associé à A ; par conséquent, le spectre de A' doit rester le même que celui de A.

Remarque:

Nous avons montré dans le Complément B_{VI} [remarque (*iii*) du § 3-c-γ] que :

$$^{(\mathbf{r})}R_{\mathbf{u}}(2\pi) = 1 \tag{20}$$

Par conséquent, dans l'espace des états global $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \otimes \mathcal{E}_s$, on a comme dans $\mathcal{E}_s$:

$$R_{\mathbf{u}}(2\pi) = {}^{(\mathbf{r})}R_{\mathbf{u}}(2\pi) \otimes {}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(2\pi) = -1 \tag{21}$$

2-c. Lien entre le caractère vectoriel de S et le comportement d'un état de spin dans une rotation

Considérons un état de spin $|\chi\rangle$ quelconque. Nous avons montré au Chapitre IV (§ B-1-c) qu'il existe forcément des angles θ et φ tels que $|\chi\rangle$ s'écrive (mis à part un facteur de phase global sans signification physique) :

$$|\chi\rangle = \mathrm{e}^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}\,|+\rangle + \mathrm{e}^{i\varphi/2}\sin\frac{\theta}{2}\,|-\rangle \tag{22}$$

$|\chi\rangle$ apparaît alors comme le vecteur propre, associé à la valeur propre $+\hbar/2$, de la composante $\mathbf{S}\cdot\mathbf{v}$ du spin $\mathbf{S}$ sur le vecteur unitaire $\mathbf{v}$ défini par les angles polaires θ et φ. Effectuons alors une rotation donnée sur l'état $|\chi\rangle$. Comme $\mathbf{S}$ est une observable vectorielle, l'état $|\chi'\rangle$ après rotation doit être vecteur propre, avec la valeur propre $+\hbar/2$, de la composante $\mathbf{S}\cdot\mathbf{v}'$ de $\mathbf{S}$ sur le vecteur unitaire $\mathbf{v}'$, transformé de $\mathbf{v}$ par la rotation considérée (*cf.* Complément B_{VI}, § 5) :

$$|\chi\rangle = |+\rangle_v \Longrightarrow \left|\chi'\right\rangle = R\,|\chi\rangle \quad \propto |+\rangle_{v'} \tag{23}$$

avec :

$$\mathbf{v}' = \mathcal{R}\mathbf{v} \tag{24}$$

Nous nous contenterons de vérifier qu'il en est bien ainsi dans un cas particulier (*cf.* Fig. 1) : prenons pour $\mathbf{v}$ le vecteur unitaire $\mathbf{e}_z$ de l'axe Oz et pour $\mathbf{v}'$ un vecteur unitaire quelconque, d'angles polaires θ et φ ; $\mathbf{v}'$ s'obtient à partir de $\mathbf{v} = \mathbf{e}_z$ par une rotation d'angle θ autour du vecteur unitaire $\mathbf{u}$ caractérisé par les angles polaires :

$$\begin{aligned} \theta_u &= \frac{\pi}{2} \\ \varphi_u &= \varphi + \frac{\pi}{2} \end{aligned} \tag{25}$$

On doit donc trouver que :

$$^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\theta)\,|+\rangle \propto |+\rangle_{v'} \tag{26}$$

Les composantes cartésiénnes du vecteur **u** étant :

$$u_x = -\sin\varphi$$
$$u_y = \cos\varphi$$
$$u_z = 0 \tag{27}$$

l'opérateur ${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\theta)$ s'écrit, d'après la formule (15) :

$$\begin{aligned} {}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\theta) &= \cos\frac{\theta}{2} - i\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u}\sin\frac{\theta}{2} \\ &= \cos\frac{\theta}{2} - i\left(-\sigma_x\sin\varphi + \sigma_y\cos\varphi\right)\sin\frac{\theta}{2} \\ &= \cos\frac{\theta}{2} - \frac{1}{2}\left(\sigma_+\mathrm{e}^{-i\varphi} - \sigma_-\mathrm{e}^{i\varphi}\right)\sin\frac{\theta}{2} \end{aligned} \tag{28}$$

avec :

$$\sigma_\pm = \sigma_x \pm i\sigma_y \tag{29}$$

Or on sait [*cf.* formules (B-7) du Chapitre IX] que :

$$\sigma_+ \left|+\right\rangle = 0$$
$$\sigma_- \left|+\right\rangle = 2\left|-\right\rangle \tag{30}$$

Le transformé du ket $|+\rangle$ par l'opérateur ${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\theta)$ est donc :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\theta)\left|+\right\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\left|+\right\rangle + \mathrm{e}^{i\varphi}\sin\frac{\theta}{2}\left|-\right\rangle \tag{31}$$

On reconnaît effectivement, à un facteur près, le ket $|+\rangle_{v'}$ [*cf.* formule (22)] :

$${}^{(s)}R_{\mathbf{u}}(\theta)\left|+\right\rangle = \mathrm{e}^{i\varphi/2}\left|+\right\rangle_{v'} \tag{32}$$

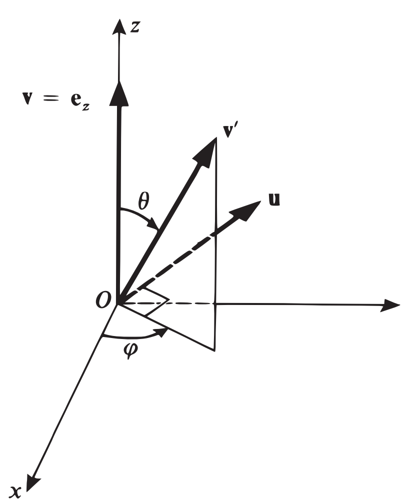


FIGURE *1 – Le vecteur* $\mathbf{v} = \mathbf{e}_z$ *est amené sur le vecteur unitaire* $\mathbf{v}'$*, d'angles polaires* θ *et* φ*, par une rotation d'angle* θ *autour de* **u**.

3. Rotation des spineurs à deux composantes

Nous sommes maintenant en mesure d'étudier le comportement global d'une particule de spin 1/2 dans une rotation, c'est-à-dire de tenir compte à la fois de ses degrés de liberté externes et internes.

Considérons une particule de spin 1/2 dont l'état est caractérisé par le ket $|\psi\rangle$ de l'espace des états $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{r}} \otimes \mathcal{E}_s$. Le ket $|\psi\rangle$ peut être représenté par le spineur $[\psi](\mathbf{r})$, de composantes :

$$\psi_\varepsilon(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \varepsilon \mid \psi \rangle \tag{33}$$

On effectue sur cette particule une rotation géométrique $\mathcal{R}$ donnée. Son état devient alors :

$$|\psi'\rangle = R\,|\psi\rangle \tag{34}$$

où :

$$R = {}^{(\mathbf{r})}R \otimes {}^{(s)}R \tag{35}$$

est l'opérateur associé, dans $\mathcal{E}$, à la rotation géomérique $\mathcal{R}$. Comment le spineur $[\psi'](\mathbf{r})$, correspondant à l'état $|\psi'\rangle$, s'obtient-il à partir de $[\psi](\mathbf{r})$?

Pour répondre à cette question, écrivons les composantes $\psi'_\varepsilon(\mathbf{r})$ de $[\psi']$:

$$\psi'_\varepsilon(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \varepsilon \mid \psi' \rangle = \langle \mathbf{r}, \varepsilon \mid R \mid \psi \rangle \tag{36}$$

On peut faire apparaître les composantes de $\psi(\mathbf{r})$ en intercalant la relation de fermeture relative à la base $\{|\mathbf{r}', \varepsilon'\rangle\}$ entre R et $|\psi\rangle$:

$$\psi'_\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon'} \int \mathrm{d}^3 r' \, \langle \mathbf{r}, \varepsilon \mid R \mid \mathbf{r}', \varepsilon' \rangle \, \langle \mathbf{r}', \varepsilon' \mid \psi \rangle \tag{37}$$

Or, comme les vecteurs de la base $\{|\mathbf{r}, \varepsilon\rangle\}$ sont des produits tensoriels, les éléments de matrice de l'opérateur R dans cette base se décomposent sous la forme :

$$\langle \mathbf{r}, \varepsilon \mid R \mid \mathbf{r}', \varepsilon' \rangle = \left\langle \mathbf{r} \mid {}^{(\mathbf{r})}R \mid \mathbf{r}' \right\rangle \left\langle \varepsilon \mid {}^{(s)}R \mid \varepsilon' \right\rangle \tag{38}$$

Nous savons déjà [*cf.* Complément B_{VI}, formule (26)] que :

$$\left\langle \mathbf{r} \mid {}^{(\mathbf{r})}R \mid \mathbf{r}' \right\rangle = \langle \mathcal{R}^{-1}\mathbf{r} \mid \mathbf{r}' \rangle = \delta\left[\mathbf{r}' - (\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r})\right] \tag{39}$$

Par conséquent, si nous posons :

$$\left\langle \varepsilon \mid {}^{(s)}R \mid \varepsilon' \right\rangle = R^{(1/2)}_{\varepsilon\varepsilon'} \tag{40}$$

la formule (37) s'écrit finalement :

$$\boxed{\psi'_\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon'} R^{(1/2)}_{\varepsilon\varepsilon'} \psi_{\varepsilon'}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r})} \tag{41}$$

c'est-a-dire explicitement :

$$\begin{pmatrix} \psi'_+(\mathbf{r}) \\ \psi'_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R^{(1/2)}_{++} & R^{(1/2)}_{+-} \\ R^{(1/2)}_{-+} & R^{(1/2)}_{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \end{pmatrix} \tag{42}$$

Nous aboutissons donc au résultat suivant : chacune des composantes du nouveau spineur $[\psi']$ au point $\mathbf{r}$ est une combinaison linéaire des deux composantes de l'ancien spineur $[\psi]$ prises au point $\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}$ (c'est-à-dire au point que la rotation amène en $\mathbf{r}$) [1] ; les coefficients de ces combinaisons linéaires sont les éléments de la matrice 2×2 représentant ${}^{(s)}R$ sur la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ de $\mathcal{E}_s$ [*cf.* formule (16)].

1. On notera l'étroite analogie entre ce comportement et celui d'un champ de vecteurs dans une rotation.

Références et conseils de lecture :

Feynman III (1.2), Chap. 6, § 18-4 et “added note” 1 du Chap. 18 ; Messiah (1.17), App. C ; Edmonds (2.21), Chap. 4.

Groupe des rotations et SU(2) : Bacry (10.31), Chap. 6 ; Wigner (2.23), Chap. 15 ; Meijer et Bauer (2.18), Chap. 5.

Expérience sur les rotations d’un spin 1/2 : article de Werner et al. (11.18).

Complément B_{IX}

Exercices

1. On considère une particule de spin 1/2. On désigne son spin par $\mathbf{S}$, son moment cinétique orbital par $\mathbf{L}$ et son vecteur d'état par $|\psi\rangle$. Les deux fonctions $\psi_+(\mathbf{r})$ et $\psi_-(\mathbf{r})$ sont définies par :

$$\psi_\pm(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \pm \mid \psi \rangle$$

On suppose que :

$$\psi_+(\mathbf{r}) = R(r)\left[Y_0^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{3}}Y_1^0(\theta, \varphi)\right]$$
$$\psi_-(\mathbf{r}) = \frac{R(r)}{\sqrt{3}}\left[Y_1^1(\theta, \varphi) - Y_1^0(\theta, \varphi)\right]$$

où r, θ, φ sont les coordonnées de la particule, et $R(r)$ est une fonction donnée de r.

a. A quelle condition doit satisfaire $R(r)$ pour que $|\psi\rangle$ soit normé ?

b. On mesure S_z sur la particule dans l'état $|\psi\rangle$; quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ? Même question pour L_z, puis pour S_x.

c. Lors d'une mesure de $\mathbf{L}^2$ sur la particule dans l'état $|\psi\rangle$, on a trouvé zéro ; quel est l'état décrivant la particule juste après cette mesure ? Même question si la mesure de $\mathbf{L}^2$ a donné $2\hbar^2$.

2. On considère une particule de spin 1/2 ; $\mathbf{P}$ et $\mathbf{S}$ désignent les observables associées à son impulsion et à son spin. On rapporte l'espace des états à la base orthonormée $|p_x, p_y, p_z, \pm\rangle$ de vecteurs propres communs à P_x, P_y, P_z et S_z (valeurs propres respectives p_x, p_y, p_z et $\pm\hbar/2$).

On se propose de résoudre l'équation aux valeurs propres de l'opérateur A défini par :

$$A = \mathbf{S} \cdot \mathbf{P}$$

a. A est-il hermitique ?

b. Montrer qu'on peut chercher une base de vecteurs propres de A qui sont aussi vecteurs propres de P_x, P_y, P_z. Dans le sous-espace engendré par les kets $|p_x, p_y, p_z, \pm\rangle$ où p_x, p_y, p_z sont fixés, quelle est la matrice représentant A?

c. Quelles sont les valeurs propres de A, et leur degré de dégénérescence ? Donner un système de vecteurs propres communs à A et P_x, P_y, P_z.

3. Hamiltonien de Pauli

L'hamiltonien d'un électron de masse m, de charge q, de spin $\hbar\boldsymbol{\sigma}/2$ (les trois composantes de $\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli σ_x, σ_y, σ_z), plongé dans un champ électromagnétique caractérisé par les potentiels vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ et scalaire $U(\mathbf{r}, t)$, s'écrit

$$H = \frac{1}{2m}[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + qU(\mathbf{R}, t) - \frac{q\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t)$$

Le dernier terme représente l'interaction entre le moment magnétique de spin $(q\hbar/2m)\boldsymbol{\sigma}$ et le champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{R}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$.

Montrer, en utilisant les propriétés des matrices de Pauli, que l'hamiltonien précédent peut s'écrire également sous la forme suivante ("hamiltonien de Pauli") :

$$H = \frac{1}{2m}\left\{\boldsymbol{\sigma}.[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]\right\}^2 + qU(\mathbf{R}, t)$$

4. On se propose d'étudier la réflexion d'un jet de neutrons monocinétiques arrivant sous incidence normale sur un bloc de matériau ferromagnétique. On appelle Ox la direction de propagation du jet incident, yOz la surface du matériau ferromagnétique, qui occupe toute la région $x > 0$ (voir Figure 1). Soit E l'énergie de chaque neutron incident, m sa masse. Le spin des neutrons est $s = 1/2$ et leur moment magnétique s'écrit $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{S}$ (γ, rapport gyromagnétique ; $\mathbf{S}$, opérateur de spin).

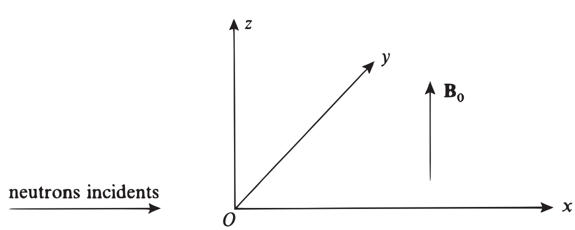


FIGURE *1*

L'énergie potentielle des neutrons est la somme de deux termes :

— le premier correspond à l'interaction avec les nucléons du matériau ; on le représente phénoménologiquement par un potentiel $V(x)$ défini par $V(x) = 0$ pour $x \leq 0$, $V(x) = V_0 > 0$ pour $x > 0$.

— le deuxième terme correspond à l'interaction du moment magnétique de chaque neutron avec le champ magnétique interne $\mathbf{B}_0$ du matériau ($\mathbf{B}_0$ est supposé uniforme et parallèle à Oz). On a donc $W = 0$ pour $x \leq 0$, $W = \omega_0 S_z$ pour $x > 0$ (avec $\omega_0 = -\gamma B_0$). On se limitera dans tout l'exercice au cas :

$$0 < \frac{\hbar\omega_0}{2} < V_0$$

a. Déterminer les états stationnaires de la particule correspondant à une impulsion incidente positive et à un spin, soit parallèle, soit antiparallèle à Oz.

b. On suppose dans cette question que $V_0 - \hbar\omega_0/2 < E < V_0 + \hbar\omega_0/2$. Le faisceau incident de neutrons est non polarisé. Calculer le taux de polarisation du faisceau réfléchi. Connaissez-vous une application pratique de l'étude précédente ?

c. On se place maintenant dans le cas général où l'énergie E est positive quelconque. Le spin des neutrons incidents pointe dans la direction Ox. Quelle est la direction du spin des particules réfléchies (on distinguera trois cas, suivant les valeurs relatives de E et de $V_0 \pm \hbar\omega_0/2$) ?

Corrigé de l'exercice 4

a. L'hamiltonien H de la particule est :

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(X) + W \tag{1}$$

$V(X)$, qui n'agit que sur les variables orbitales, commute avec S_z ; comme W est proportionnel à S_z, il commute également avec cet opérateur. D'autre part, $V(X)$ commute avec P_y et P_z, ainsi bien sûr que W qui n'agit que sur les variables de spin. On peut donc chercher une base de vecteurs propres communs à H, S_z, P_y, P_z, qui s'écrivent :

$$\left|\varphi^{\pm}_{E,p_y,p_z}\right\rangle = \left|\varphi^{\pm}_E\right\rangle \otimes |p_y\rangle \otimes |p_z\rangle \otimes |\pm\rangle \tag{2}$$

avec :

$$\begin{aligned}
&\left|\varphi^{\pm}_E\right\rangle \in \mathcal{E}_x\\
&|p_y\rangle \in \mathcal{E}_y\,;\ P_y\,|p_y\rangle = p_y\,|p_y\rangle\\
&|p_z\rangle \in \mathcal{E}_z\,;\ P_z\,|p_z\rangle = p_z\,|p_z\rangle\\
&|\pm\rangle \in \mathcal{E}_s\,;\ S_z\,|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}\,|\pm\rangle
\end{aligned} \tag{3}$$

le ket $\left|\varphi^{\pm}_E\right\rangle$ étant solution de l'équation aux valeurs propres :

$$\left[\frac{P_x^2}{2m} + V(X) + \frac{1}{2m}\left(p_y^2 + p_z^2\right) \pm \frac{\hbar\omega_0}{2}\right]\left|\varphi^{\pm}_E\right\rangle = E\left|\varphi^{\pm}_E\right\rangle \tag{4}$$

On suppose dans l'énoncé que le jet de neutrons arrive sous incidence normale, de sorte qu'on peut poser $p_y = p_z = 0$. Soit $\varphi^{\pm}_E(x) = \langle x \mid \varphi^{\pm}_E\rangle$ la fonction d'onde associée à $\left|\varphi^{\pm}_E\right\rangle$; elle vérifie :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \pm \frac{\hbar\omega_0}{2}\right]\varphi^{\pm}_E(x) = E\varphi^{\pm}_E(x) \tag{5}$$

Nous sommes alors ramenés à un problème classique de "potentiel carré" à une dimension : la réflexion sur une "marche de potentiel" (*cf.* Complément $\mathrm{H_I}$).

Dans la région $x < 0$, $V(x)$ est nul et l'énergie totale E (positive) est supérieure à l'énergie potentielle ; nous savons dans ce cas que la fonction d'onde est une superposition d'exponentielles imaginaires oscillantes :

$$\varphi^{\pm}_E(x) = A_{\pm}\mathrm{e}^{ikx} + B_{\pm}\mathrm{e}^{-ikx} \qquad \text{si}\ \ x < 0 \tag{6}$$

avec :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \tag{7}$$

$A_\pm$ donne l'amplitude de l'onde associée à une particule incidente de spin soit parallèle soit antiparallèle à Oz, $B_\pm$ l'amplitude de l'onde associée à une particule réfléchie pour ces deux mêmes directions du spin.

Dans la région $x > 0$, $V(x)$ vaut V_0 et, suivant les valeurs relatives de E et $V_0 \pm \hbar\omega_0/2$, les fonctions d'onde peuvent avoir un comportement d'exponentielles oscillantes ou amorties. Nous allons distinguer trois cas :

(i) Si $E > V_0 + \hbar\omega_0/2$, on pose :

$$k'_\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V_0 \mp \frac{\hbar\omega_0}{2}\right)} \tag{8}$$

et l'onde transmise se comporte comme une exponentielle oscillante :

$$\varphi_E^\pm(x) = C_\pm \mathrm{e}^{ik'_\pm x} \qquad \text{si} \quad x > 0 \tag{9}$$

Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée impliquent d'autre part [*cf.* Complément H_I, relations (13) et (14)] :

$$\frac{B_\pm}{A_\pm} = \frac{k - k'_\pm}{k + k'_\pm} \qquad \frac{C_\pm}{A_\pm} = \frac{2k}{k + k'_\pm} \tag{10}$$

(ii) Si au contraire $E < V_0 - \hbar\omega_0/2$, il faut introduire les quantités $\rho_\pm$ par :

$$\rho_\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(V_0 \pm \frac{\hbar\omega_0}{2} - E\right)} \tag{11}$$

et l'onde dans la région $x > 0$ est une exponentielle réelle amortie (onde évanescente) :

$$\varphi_E^\pm(x) = D_\pm \mathrm{e}^{-\rho_\pm x} \qquad \text{si} \quad x > 0 \tag{12}$$

avec, cette fois [*cf.* Complément H_I, équations (22) et (23)] :

$$\frac{B_\pm}{A_\pm} = \frac{k - i\rho_\pm}{k + i\rho_\pm}\ ; \qquad \frac{D_\pm}{A_\pm} = \frac{2k}{k + i\rho_\pm} \tag{13}$$

(iii) Enfin, dans le cas intermédiaire $V_0 - \hbar\omega_0/2 < E < V_0 + \hbar\omega_0/2$, on a :

$$\varphi_E^+(x) = D_+ \mathrm{e}^{-\rho_+ x} \qquad \text{si} \quad x > 0 \tag{14a}$$

$$\varphi_E^-(x) = C_- \mathrm{e}^{-ik'_- x} \qquad \text{si} \quad x > 0 \tag{14b}$$

[les égalités (8) et (11) étant toujours valables pour définir k'_- et ρ_+] ; suivant l'orientation du spin, l'onde est soit une exponentielle amortie, soit une exponentielle oscillante On a alors :

$$\frac{B_+}{A_+} = \frac{k - i\rho_+}{k + i\rho_+}\ ; \qquad \frac{D_+}{A_+} = \frac{2k}{k + i\rho_+} \tag{15a}$$

$$\frac{B_-}{A_-} = \frac{k - k'_-}{k + k'_-}\ ; \qquad \frac{C_-}{A_-} = \frac{2k}{k + k'_-} \tag{15b}$$

b. Lorsque $V_0 - \hbar\omega_0/2 < E < V_0 + \hbar\omega_0/2$, on est dans le cas (*iii*) précédent.

Si la projection sur Oz du spin du neutron incident vaut $\hbar/2$, le coefficient de réflexion correspondant est :

$$R_+ = \left|\frac{B_+}{A_+}\right|^2 = \left|\frac{k - i\rho_+}{k + i\rho_+}\right|^2 = 1 \tag{16}$$

Par contre, si la projection du spin sur Oz vaut $-\hbar/2$, le coefficient de réflexion n'est plus 1, car il est donné par :

$$R_- = \left|\frac{B_-}{A_-}\right|^2 = \left(\frac{k - k'_-}{k + k'_-}\right)^2 < 1 \tag{17}$$

On comprend donc comment le faisceau réfléchi peut être polarisé puisque, suivant la direction de son spin, le neutron a une probabilité différente d'être réfléchi. Un faisceau incident non polarisé peut être considéré comme formé de neutrons dont le spin a la probabilité 1/2 d'être dans l'état $|+\rangle$ et la probabilité 1/2 d'être dans l'état $|-\rangle$. Compte tenu de (16) et (17), on voit que la probabilité pour qu'une particule du faisceau réfléchi ait son spin dans l'état $|+\rangle$ est $1/(1 + R_-)$, alors que pour l'état $|-\rangle$ elle est $R_-/(1 + R_-)$; donc, le taux de polarisation du faisceau réfléchi est :

$$T = \frac{1 - R_-}{1 + R_-} = \frac{2kk'_-}{k^2 + k'^2_-} \tag{18}$$

En pratique, la réflexion sur un ferromagnétique saturé est effectivement utilisée en laboratoire pour obtenir des faisceaux de neutrons polarisés. Pour augmenter le taux de polarisation obtenu, on fait tomber le faisceau obliquement sur la surface du miroir ferromagnétique, de sorte que les résultats théoriques que nous avons obtenus ne sont pas directement applicables ; cependant, le principe de l'expérience est le même. Le ferromagnétique choisi est souvent le cobalt ; lorsque ce dernier est aimanté à saturation, on peut obtenir des taux de polarisation T élevés ($T \gtrsim 80\,\%$). Signalons d'ailleurs que le même dispositif de réflexion du faisceau de neutrons peut aussi bien servir "d'analyseur" que de "polariseur" pour la direction des spins ; cette possibilité a été exploitée dans des mesures de précision du moment magnétique du neutron.

c. Considérons un neutron dont l'impulsion est parallèle à Ox et a pour module $p = \hbar k$, et dont la projection $\langle S_x\rangle$ du spin vaut $\hbar/2$. Son état est [*cf.* Chap. IV, relation (A-20)] :

$$|\psi\rangle = |p\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle + |-\rangle] \tag{19}$$

avec :

$$\langle \mathbf{r}|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{ipx/\hbar} \tag{20}$$

Comment construire un état stationnaire de la particule pour lequel l'onde incidente ait la forme (19) ? On voit aisément qu'il suffit de considérer l'état :

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\varphi^+_{E,0,0}\right\rangle + \left|\varphi^-_{E,0,0}\right\rangle\right] \tag{21}$$

combinaison linéaire de deux kets propres de H définis en (2), associés à la même valeur propre $E = p^2/2m$. La partie du ket $|\psi_S\rangle$ qui décrit l'onde réfléchie est alors :

$$|-p\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}[B_+ |+\rangle + B_- |-\rangle] \tag{22}$$

où B_+ et B_- sont donnés suivant les cas par (10), (13) ou (15) (A_+ et A_- étant remplacés par 1). Calculons, pour un état tel que (22), la valeur moyenne $\langle \mathbf{S} \rangle$; cet état étant un produit tensoriel, les variables de spin et les variables orbitales ne sont pas corrélées ; $\langle \mathbf{S} \rangle$ peut alors être obtenu simplement à partir du vecteur d'état de spin $B_+ |+\rangle + B_- |-\rangle$, ce qui donne :

$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{B_+^* B_- + B_-^* B_+}{|B_+|^2 + |B_-|^2} \tag{23a}$$

$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{i(B_-^* B_+ - B_+^* B_-)}{|B_+|^2 + |B_-|^2} \tag{23b}$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{|B_+|^2 - |B_-|^2}{|B_+|^2 + |B_-|^2} \tag{23c}$$

Trois cas peuvent alors être distingués :

(i) Si $E > V_0 + \hbar\omega_0/2$, on voit sur (10) que B_+ et B_- sont réels. Les formules (23) indiquent alors que $\langle S_x \rangle$ et $\langle S_z \rangle$ ne sont pas nuls, mais que $\langle S_y \rangle = 0$. Lors de sa réflexion, le spin a donc subi une rotation autour de Oy. Physiquement, c'est la différence entre les taux de réflexion pour des neutrons dont le spin est parallèle ou antiparallèle à Oz qui explique que la composante $\langle S_z \rangle$ devienne positive.

(ii) Si $E < V_0 - \hbar\omega_0/2$, les égalités (13) indiquent que B_+ et B_- ne sont pas réels : ce sont deux nombres complexes de phases différentes, mais de même module. D'après (23), on a dans ce cas $\langle S_z \rangle = 0$, mais $\langle S_x \rangle \neq 0$ et $\langle S_y \rangle \neq 0$. Lors de la réflexion, le spin subit donc une rotation autour de Oz, dont l'origine physique est la suivante : du fait de l'existence de l'onde évanescente, le neutron passe un certain temps dans la région $x > 0$; la précession de Larmor autour de $\mathbf{B}_0$ qu'il subit alors explique la rotation de son spin.

(iii) Si $V_0 - \hbar\omega_0/2 < E < V_0 + \hbar\omega_0/2$, B_+ est un nombre complexe tandis que B_- est un nombre réel, de module différent. Aucune des composantes $\langle S_x \rangle$, $\langle S_y \rangle$ ou $\langle S_z \rangle$ du spin n'est alors nulle ; cette rotation du spin lors de la réflexion s'explique par une combinaison des effets signalés en (i) et (ii).

Chapitre X

Composition des moments cinétiques

A Introduction . . . 1023
- A-1 Le moment cinétique total en mécanique classique . . . 1023
- A-2 Intérêt du moment cinétique total en mécanique quantique 1024

B Composition de deux spins 1/2. Méthode élémentaire 1027
- B-1 Position du problème . . . 1027
- B-2 Les valeurs propres de S_z et leur degré de dégénérescence 1029
- B-3 Diagonalisation de S^2 . . . 1030
- B-4 Résultats : triplet et singulet . . . 1032

C Composition de deux moments cinétiques quelconques. Méthode générale . . . 1033
- C-1 Rappels sur la théorie générale du moment cinétique . . 1033
- C-2 Position du problème . . . 1034
- C-3 Valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z . . . 1037
- C-4 Vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z . . . 1042

A. Introduction

A-1. Le moment cinétique total en mécanique classique

Considérons, en mécanique classique, un système de N particules ; le moment cinétique total $\mathcal{L}$ de ce système par rapport à un point O fixe est la somme vectorielle des moments cinétiques individuels des N particules par rapport à ce point O :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mathcal{L}}_i \tag{A-1}$$

avec :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \tag{A-2}$$

La dérivée de $\mathcal{L}$ par rapport au temps est égale au moment en O des forces extérieures. Par conséquent, lorsque les forces extérieures sont nulles (système isolé), ou toutes dirigées vers un même centre, le moment cinétique total du système (par rapport à un point quelconque dans le premier cas et par rapport au centre de forces dans le deuxième) est une constante du mouvement. Il n'en est pas de même pour chacun des moments cinétiques individuels $\boldsymbol{\mathcal{L}}_i$, s'il existe des forces intérieures, c'est-à-dire si les différentes particules du système interagissent.

Précisons ce point sur un exemple. Considérons un système constitué de deux particules, (1) et (2), soumises au même champ de forces central (ce champ peut être créé par une troisième particule supposée suffisamment lourde pour rester immobile à l'origine des coordonnées). Si ces deux particules n'exercent l'une sur l'autre aucune force, leurs moments cinétiques $\boldsymbol{\mathcal{L}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{L}}_2$ par rapport au centre de force O sont tous deux des constantes du mouvement. En effet, la seule force agissant alors sur la particule (1), par exemple, est dirigée vers O ; son moment par rapport à ce point est donc nul, et $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathcal{L}}_1$ l'est aussi. Au contraire, si la particule (1) est en plus soumise à une force due à la présence de la particule (2), le moment par rapport à O de cette force n'est en général pas nul, et par conséquent $\boldsymbol{\mathcal{L}}_1$ n'est plus une constante du mouvement. Cependant, si l'interaction entre les deux particules obéit au principe de l'action et de la réaction, le moment en O de la force exercée par (1) sur (2) compense exactement celui de la force exercée par (2) sur (1) : le moment cinétique total $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ se conserve au cours du temps.

Donc, dans un système de particules en interaction, *seul le moment cinétique total est une constante du mouvement* : les forces intérieures au système induisent un transfert de moment cinétique d'une particule à l'autre. On comprend donc l'intérêt qu'il y a à étudier les propriétés du moment cinétique total.

A-2. Intérêt du moment cinétique total en mécanique quantique

Reprenons l'exemple précédent et traitons-le maintenant en mécanique quantique. Dans le cas où les deux particules n'interagissent pas, l'hamiltonien du système s'écrit simplement, en représentation $\{|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\rangle\}$:

$$H_0 = H_1 + H_2 \qquad \text{(A-3)}$$

avec :

$$\begin{aligned} H_1 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_1}\Delta_1 + V(r_1) \\ H_2 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_2}\Delta_2 + V(r_2) \end{aligned} \qquad \text{(A-4)}$$

[μ_1 et μ_2 sont les masses des deux particules, $V(r)$ le potentiel central auquel elles sont soumises, et Δ_1 et Δ_2 désignent les opérateurs laplaciens relatifs aux coordonnées des particules (1) et (2) respectivement]. Nous savons d'après le Chapitre VII (§ A-2-a) que les trois composantes de l'opérateur $\mathbf{L}_1$ associé au moment cinétique $\mathcal{L}_1$ de la particule (1) commutent avec H_1 :

$$[\mathbf{L}_1, H_1] = 0 \qquad \text{(A-5)}$$

D'autre part, toutes les observables liées à l'une des particules commutent avec toutes celles qui correspondent à l'autre, et en particulier :

$$[\mathbf{L}_1,\, H_2] = 0 \tag{A-6}$$

On déduit de (A-5) et (A-6) que les trois composantes de $\mathbf{L}_1$ sont des constantes du mouvement. Bien évidemment, un raisonnement analogue est valable pour $\mathbf{L}_2$.

Supposons maintenant que les deux particules interagissent, et que l'énergie potentielle correspondante $v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ ne dépende que de leur distance[1] $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$:

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \tag{A-7}$$

L'hamiltonien du système est dans ce cas :

$$H = H_1 + H_2 + v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \tag{A-8}$$

où H_1 et H_2 sont donnés par les formules (A-4). D'après (A-5) et (A-6), le commutateur de $\mathbf{L}_1$ avec H se réduit à :

$$[\mathbf{L}_1,\, H] = [\mathbf{L}_1,\, v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)] \tag{A-9}$$

c'est-à-dire, pour la composante L_{1z} par exemple :

$$[L_{1z},\, H] = [L_{1z},\, v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)] = \frac{\hbar}{i}\left(x_1\frac{\partial v}{\partial y_1} - y_1\frac{\partial v}{\partial x_1}\right) \tag{A-10}$$

L'expression (A-10) n'est en général pas nulle : $\mathbf{L}_1$ n'est plus une constante du mouvement. Par contre, si l'on définit *l'opérateur moment cinétique total* $\mathbf{L}$ par une formule semblable à (A-1) :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{A-11}$$

on obtient un opérateur dont les trois composantes sont des *constantes du mouvement*. Pour le montrer, calculons par exemple :

$$[L_z,\, H] = [L_{1z} + L_{2z},\, H] \tag{A-12}$$

D'après (A-10), ce commutateur vaut :

$$\begin{aligned}[L_z,\, H] &= [L_{1z} + L_{2z},\, H] \\ &= \frac{\hbar}{i}\left(x_1\frac{\partial v}{\partial y_1} - y_1\frac{\partial v}{\partial x_1} + x_2\frac{\partial v}{\partial y_2} - y_2\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)\end{aligned} \tag{A-13}$$

Mais, comme v dépend seulement de $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ donné en (A-7), on a :

$$\frac{\partial v}{\partial x_1} = v'\frac{\partial|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{\partial x_1} = v'\frac{x_1 - x_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{A-14a}$$

$$\frac{\partial v}{\partial x_2} = v'\frac{\partial|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{\partial x_2} = v'\frac{x_2 - x_1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{A-14b}$$

1. Les forces classiques correspondantes vérifient alors nécessairement le principe de l'action et de la réaction.

et des expressions analogues pour $\partial v/\partial y_1$, $\partial v/\partial y_2$, $\partial v/\partial z_1$ et $\partial v/\partial z_2$ (v' est la dérivée de v considérée comme fonction d'une variable). Reportons ces valeurs dans (A-13) :

$$\begin{aligned}[L_z, H] &= \frac{\hbar}{i}\frac{v'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\{x_1(y_1 - y_2) - y_1(x_1 - x_2) + x_2(y_2 - y_1) - y_2(x_2 - x_1)\} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{A-15}$$

Nous aboutissons donc à la même conclusion qu'en mécanique classique.

Nous avons implicitement supposé jusqu'ici que les particules considérées n'avaient pas de spin. Examinons maintenant un autre exemple important : celui d'une particule unique mais possédant un spin. Supposons d'abord que cette particule soit soumise seulement à un potentiel central $V(r)$. Son hamiltonien est alors celui que nous avons étudié au § A du Chapitre VII. Nous savons que les trois composantes du moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ commutent avec cet hamiltonien ; d'autre part, comme les opérateurs de spin commutent avec les observables orbitales, les trois composantes du spin $\mathbf{S}$ sont aussi des constantes du mouvement. Mais nous verrons au Chapitre XII que les corrections relativistes introduisent dans l'hamiltonien un terme de *couplage spin-orbite* de la forme :

$$H_{S0} = \xi(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{A-16}$$

où $\xi(r)$ est une fonction connue de la seule variable r (la signification physique de ce couplage sera donnée au Chapitre XII). Lorsque l'on tient compte de ce terme, $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ ne commutent plus avec l'hamiltonien total. En effet, on a par exemple[2] :

$$\begin{aligned}[L_z, H_{S0}] &= \xi(r)[L_z, L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z] \\ &= \xi(r)(i\hbar L_yS_x - i\hbar L_xS_y)\end{aligned} \tag{A-17}$$

et de même :

$$\begin{aligned}[S_z, H_{S0}] &= \xi(r)[S_z, L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z] \\ &= \xi(r)(i\hbar L_xS_y - i\hbar L_yS_x)\end{aligned} \tag{A-18}$$

Cependant, si l'on pose :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{A-19}$$

les trois composantes de $\mathbf{J}$ *sont des constantes du mouvement.* Il suffit pour le voir d'ajouter membre à membre les égalités (A-17) et (A-18) :

$$[J_z, H_{S0}] = [L_z + S_z, H_{S0}] = 0 \tag{A-20}$$

(la démonstration serait analogue pour les autres composantes de $\mathbf{J}$). On dit que l'opérateur $\mathbf{J}$ défini en (A-19) est le moment cinétique total de la particule à spin.

Dans les deux cas que nous venons de décrire, nous avons deux moments cinétiques partiels $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$, qui commutent entre eux. Nous connaissons une base de

2. Pour établir (A-17) et (A-18), on utilise le fait que $\mathbf{L}$, qui n'agit que sur les variables angulaires θ et φ, commute avec $\xi(r)$ qui ne dépend que de r.

l'espace des états constituée de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}_1^2$, J_{1z}, $\mathbf{J}_2^2$, J_{2z}. Cependant, $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ ne sont pas des constantes du mouvement, alors que les composantes du moment cinétique total :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \tag{A-21}$$

commutent avec l'hamiltonien du système. On cherchera donc à construire, à partir de la base précédente, *une nouvelle base formée de vecteurs propres de* $\mathbf{J}^2$ *et* J_z. Le problème ainsi posé en termes généraux est celui de la *composition (ou l'addition) des deux moments cinétiques* $\mathbf{J}_1$ *et* $\mathbf{J}_2$.

L'intérêt de cette nouvelle base, formée de vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z, se comprend aisément : pour déterminer les états stationnaires du système, c'est-à-dire les états propres de H, il est plus simple de diagonaliser la matrice représentant H dans cette nouvelle base. En effet, comme H commute avec $\mathbf{J}^2$ et J_z, cette matrice se décompose en autant de blocs qu'il y a de sous-espaces propres associés aux divers ensembles de valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z (*cf.* Chap. II, § D-3-a) ; sa structure est beaucoup plus simple que celle de la matrice représentant H dans la base de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}_1^2$, J_{1z}, $\mathbf{J}_2^2$, J_{2z}, puisque ni J_{1z} ni J_{2z} ne commutent en général avec H.

Nous laisserons de côté pour le moment le problème de la diagonalisation (exacte ou approchée) de H dans la base des états propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z, et nous nous concentrerons plutôt sur la construction de cette nouvelle base à partir de celle formée par les états propres de $\mathbf{J}_1^2$, J_{1z}, $\mathbf{J}_2^2$, J_{2z}. Un certain nombre d'applications physiques (atomes à plusieurs électrons, structure fine et hyperfine des raies, etc.) seront abordées ultérieurement, après l'étude de la théorie des perturbations (Compléments du Chapitre XI et Chapitre XII).

Nous allons commencer (§ B) par traiter de façon élémentaire un cas simple, celui où les deux moments cinétiques partiels que nous voulons composer sont des spins 1/2. Cela nous permettra de nous familiariser avec les divers aspects du problème, avant d'aborder au § C la composition de deux moments cinétiques quelconques.

B. Composition de deux spins 1/2. Méthode élémentaire

B-1. Position du problème

Nous considérons un système de deux particules de spin 1/2 (électrons ou atomes d'argent dans l'état fondamental, par exemple) et nous nous intéressons uniquement à leurs degrés de liberté de spin ; soient $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ les opérateurs de spin respectifs des deux particules.

B-1-a. Espace des états

Nous avons déjà défini l'espace des états d'un tel système. Rappelons que c'est un espace à quatre dimensions, obtenu par produit tensoriel des espaces de spin individuels des deux particules. Nous y connaissons une base orthonormée, que nous noterons $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$, c'est-à-dire explicitement :

$$\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} = \{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\} \tag{B-1}$$

Ces vecteurs sont états propres des quatre observables $\mathbf{S}_1^2$, S_{1z}, $\mathbf{S}_2^2$, S_{2z} (il s'agit plus exactement des prolongements, dans l'espace produit tensoriel, d'opérateurs définis dans chacun des espaces de spin) :

$$\mathbf{S}_1^2|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle = \mathbf{S}_2^2|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle \tag{B-2a}$$

$$S_{1z}|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_1\frac{\hbar}{2}|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle \tag{B-2b}$$

$$S_{2z}|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle = \varepsilon_2\frac{\hbar}{2}|\varepsilon_1,\, \varepsilon_2\rangle \tag{B-2c}$$

$\mathbf{S}_1^2$, $\mathbf{S}_2^2$, S_{1z} et S_{2z} constituent un E.C.O.C. (les deux premières de ces observables sont en réalité des multiples de l'opérateur identité, et peuvent être retirées sans que l'ensemble d'opérateurs cesse d'être complet).

B-1-b. Spin total S. Relations de commutation

On définit le spin total $\mathbf{S}$ du système par l'égalité :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \tag{B-3}$$

Il est facile, sachant que $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ sont des moments cinétiques, de montrer que $\mathbf{S}$ en est un aussi. En effet, calculons par exemple le commutateur de S_x et S_y :

$$\begin{aligned}[S_x,\, S_y] &= [S_{1x} + S_{2x},\, S_{1y} + S_{2y}]\\ &= [S_{1x},\, S_{1y}] + [S_{2x},\, S_{2y}]\\ &= i\hbar S_{1z} + i\hbar S_{2z}\\ &= i\hbar S_z\end{aligned} \tag{B-4}$$

On obtient l'opérateur $\mathbf{S}^2$ en prenant le carré scalaire de l'équation de définition (B-3) :

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{B-5}$$

car $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ commutent. Le produit scalaire $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ peut s'exprimer en fonction des opérateurs $S_{1\pm}$, S_{1z} et $S_{2\pm}$, S_{2z} ; on vérifie en effet aisément que :

$$\begin{aligned}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 &= S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}\\ &= \frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z}\end{aligned} \tag{B-6}$$

Remarquons que, comme $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ commutent séparément avec $\mathbf{S}_1^2$ et $\mathbf{S}_2^2$, il en est de même des trois composantes de $\mathbf{S}$; en particulier, $\mathbf{S}^2$ et S_z commutent avec $\mathbf{S}_1^2$ et $\mathbf{S}_2^2$:

$$[S_z,\, \mathbf{S}_1^2] = [S_z,\, \mathbf{S}_2^2] = 0 \tag{B-7a}$$

$$[\mathbf{S}^2,\, \mathbf{S}_1^2] = [\mathbf{S}^2,\, \mathbf{S}_2^2] = 0 \tag{B-7b}$$

D'autre part, S_z commute évidemment avec S_{1z} et S_{2z} :

$$[S_z,\, S_{1z}] = [S_z,\, S_{2z}] = 0 \tag{B-8}$$

Par contre, $\mathbf{S}^2$ *ne commute ni avec* S_{1z} *ni avec* S_{2z}. En effet, d'après (B-5) :

$$\begin{aligned}[\mathbf{S}^2, S_{1z}] &= [\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, S_{1z}] \\ &= 2[\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, S_{1z}] \\ &= 2[S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}, S_{1z}] \\ &= 2i\hbar(-S_{1y}S_{2x} + S_{1x}S_{2y}) \end{aligned} \tag{B-9}$$

[ce calcul est analogue à celui que nous avons mené en (A-17) et (A-18)]. Le commutateur de $\mathbf{S}^2$ avec S_{2z} est bien sûr exactement opposé au précédent, de façon que $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ commute avec $\mathbf{S}^2$.

B-1-c. Le changement de base à effectuer

La base (B-1) est, comme nous l'avons vu, constituée des vecteurs propres communs à l'E.C.O.C. :

$$\{\mathbf{S}_1^2, \mathbf{S}_2^2, S_{1z}, S_{2z}\} \tag{B-10}$$

D'autre part, nous venons de démontrer que les quatre observables :

$$\mathbf{S}_1^2, \mathbf{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z \tag{B-11}$$

commutent entre elles. Nous verrons d'ailleurs dans la suite qu'elles forment aussi un E.C.O.C.

Composer les deux spins $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ consiste à construire le système orthonormé des vecteurs propres communs à l'ensemble (B-11). Ce système sera différent de (B-1) puisque $\mathbf{S}^2$ ne commute pas avec S_{1z} et S_{2z}. Nous noterons les vecteurs de cette nouvelle base $|S, M\rangle$, en sous-entendant les valeurs propres de $\mathbf{S}_1^2$ et $\mathbf{S}_2^2$ qui restent les mêmes que précédemment. Les vecteurs $|S, M\rangle$ vérifieront donc les équations :

$$\mathbf{S}_1^2|S, M\rangle = \mathbf{S}_2^2|S, M\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|S, M\rangle \tag{B-12a}$$

$$\mathbf{S}^2|S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2|S, M\rangle \tag{B-12b}$$

$$S_z|S, M\rangle = M\hbar|S, M\rangle \tag{B-12c}$$

Nous savons que $\mathbf{S}$ est un moment cinétique ; par conséquent, S ne peut être qu'entier ou demi-entier positif, et M varie par sauts d'une unité entre $-S$ et $+S$. Le problème posé est donc de trouver quelles valeurs S et M peuvent effectivement prendre, et d'exprimer les vecteurs de la base $\{|S, M\rangle\}$ à partir de ceux de la base que nous connaissons.

Dans ce § B, nous nous contenterons de résoudre ce problème par la méthode élémentaire qui consiste à calculer et à diagonaliser les matrices 4×4 représentant $\mathbf{S}^2$ et S_z dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$. Dans le § C, tout en nous guidant sur ces résultats, nous utiliserons une autre méthode, plus élégante, et nous la généraliserons au cas de deux moments cinétiques quelconques.

B-2. Les valeurs propres de S_z et leur degré de dégénérescence

Nous n'avons pas à nous préoccuper des observables $\mathbf{S}_1^2$ et $\mathbf{S}_2^2$: tous les vecteurs de l'espace des états en sont vecteurs propres avec la même valeur propre

$3\hbar^2/4$, et par conséquent les équations (B-12a) sont automatiquement satisfaites quels que soient les kets $|S, M\rangle$.

Nous avons noté ci-dessus [formules (B-7) et (B-8)] que S_z commute avec les quatre observables de l'E.C.O.C. (B-10). Nous devons donc nous attendre à ce que *les vecteurs de la base* $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ *soient déjà vecteurs propres de* S_z. On vérifie effectivement, en utilisant (B-2b) et (B-2c), que :

$$S_z|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = (S_{1z} + S_{2z})|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\hbar|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle \tag{B-13}$$

$|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ est donc état propre de S_z avec la valeur propre :

$$M = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tag{B-14}$$

Comme ε_1 et ε_2 peuvent être égaux chacun à ± 1, on en déduit que *M peut prendre les valeurs* $+1$, 0 et -1.

Les valeurs $M = 1$ et $M = -1$ ne sont pas dégénérées : il leur correspond un seul vecteur propre, $|+, +\rangle$ pour la première et $|-, -\rangle$ pour la deuxième. *Par contre*, *$M = 0$ est deux fois dégénérée* : deux vecteurs propres orthogonaux lui sont associés, $|+, -\rangle$ et $|-, +\rangle$; toute combinaison linéaire de ces deux vecteurs est état propre de S_z avec la valeur propre 0.

Ces résultats apparaissent clairement sur la matrice représentant S_z dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$; si l'on prend les vecteurs de base dans l'ordre indiqué en (B-1), elle s'écrit en effet :

$$(S_z) = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{B-15}$$

B-3. Diagonalisation de $\mathbf{S}^2$

Il ne reste donc plus qu'à calculer puis diagonaliser la matrice représentant $\mathbf{S}^2$ dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$. Nous savons à l'avance qu'elle n'est pas diagonale, puisque $\mathbf{S}^2$ ne commute pas avec S_{1z} et S_{2z}.

B-3-a. Calcul de la matrice representative de $\mathbf{S}^2$

Nous allons appliquer $\mathbf{S}^2$ à chacun des vecteurs de base. Pour cela, nous utiliserons les formules (B-5) et (B-6) :

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \tag{B-16}$$

Les quatre vecteurs $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ sont vecteurs propres de $\mathbf{S}_1^2$, $\mathbf{S}_2^2$, S_{1z} et S_{2z} [formules (B-2)], et l'action des opérateurs $S_{1\pm}$ et $S_{2\pm}$ se déduit des formules (B-7) du Cha-

pitre IX. On trouve donc :

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2|+,+\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2\right)|+,+\rangle+\frac{1}{2}\hbar^2|+,+\rangle \\ &= 2\hbar^2|+,+\rangle \end{aligned} \tag{B-17a}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2|+,-\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2\right)|+,-\rangle-\frac{1}{2}\hbar^2|+,-\rangle+\hbar^2|-,+\rangle \\ &= \hbar^2[|+,-\rangle+|-,+\rangle] \end{aligned} \tag{B-17b}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2|-,+\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2\right)|-,+\rangle-\frac{1}{2}\hbar^2|-,+\rangle+\hbar^2|+,-\rangle \\ &= \hbar^2[|-,+\rangle+|+,-\rangle] \end{aligned} \tag{B-17c}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2|-,-\rangle &= \left(\frac{3}{4}\hbar^2+\frac{3}{4}\hbar^2\right)|-,-\rangle+\frac{1}{2}\hbar^2|-,-\rangle \\ &= 2\hbar^2|-,-\rangle \end{aligned} \tag{B-17d}$$

La matrice représentant $\mathbf{S}^2$ dans la base des quatre vecteurs $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ rangés dans l'ordre défini en (B-1) est donc :

$$(\mathbf{S}^2) = \hbar^2 \left(\begin{array}{c|cc|c} 2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 2 \end{array}\right) \tag{B-18}$$

> ***Remarque:***
> Les zéros qui figurent dans cette matrice pouvaient être prévus sans calculs. En effet, $\mathbf{S}^2$ commute avec S_z, et n'a donc d'éléments de matrice non nuls qu'entre vecteurs propres de S_z associés à la même valeur propre ; d'après les résultats du § 2, les seuls éléments non diagonaux de $\mathbf{S}^2$ qui pouvaient être différents de zéro sont ceux qui relient $|+,-\rangle$ à $|-,+\rangle$.

B-3-b. Valeurs et vecteurs propres de $\mathbf{S}^2$

La matrice (B-18) se décompose en trois sous-matrices (que nous avons délimitées par des pointillés). Deux d'entre elles sont de dimension 1 : *les vecteurs* $|+,+\rangle$ *et* $|-,-\rangle$ *sont vecteurs propres de* $\mathbf{S}^2$, comme l'indiquent d'ailleurs les égalités (B-17a) et (B-17d) ; les valeurs propres associées sont toutes deux égales à $2\hbar^2$.

Reste à diagonaliser la sous-matrice 2×2 :

$$(\mathbf{S}^2)_0 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{B-19}$$

qui représente $\mathbf{S}^2$ à l'intérieur du sous-espace à deux dimensions engendré par $|+, -\rangle$ et $|-, +\rangle$, c'est-à-dire du sous-espace propre de S_z correspondant à $M = 0$. Les valeurs propres $\lambda\hbar^2$ de la matrice (B-19) s'obtiennent en résolvant l'équation caractéristique :

$$(1 - \lambda)^2 - 1 = 0 \tag{B-20}$$

Les racines de cette équation sont $\lambda = 0$ et $\lambda = 2$, ce qui donne les deux dernières valeurs propres de $\mathbf{S}^2$: 0 et $2\hbar^2$. Un calcul élémentaire donne les vecteurs propres correspondants :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|+, -\rangle + |-, +\rangle] \quad \text{pour la valeur propre } 2\hbar^2 \tag{B-21a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|+, -\rangle - |-, +\rangle] \quad \text{pour la valeur propre } 0 \tag{B-21b}$$

(bien entendu, ils ne sont déterminés qu'à un facteur de phase global près ; les coefficients $1/\sqrt{2}$ assurent leur normalisation).

L'opérateur $\mathbf{S}^2$ possède donc deux valeurs propres distinctes : 0 et $2\hbar^2$. La première est non dégénérée, et il lui correspond le vecteur (B-21b) ; la deuxième est dégénérée d'ordre 3, et les vecteurs $|+, +\rangle$, $|-, -\rangle$ et (B-21a) forment une base orthonormée dans le sous-espace propre qui lui est associé.

B-4. Résultats : triplet et singulet

Nous avons ainsi obtenu les valeurs propres de $\mathbf{S}^2$ et S_z, et un système de vecteurs propres communs à ces deux observables. Nous allons résumer ces résultats en les exprimant dans les notations des équations (B-12).

Le nombre quantique S de la formule (B-12b) peut prendre deux valeurs : 0 et 1. La première est atteinte pour un seul vecteur, (B-21b), qui est aussi vecteur propre de S_z avec la valeur propre 0, puisque c'est une combinaison linéaire de $|+, -\rangle$ et $|-, +\rangle$; nous notons donc ce vecteur $|0, 0\rangle$:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+, -\rangle - |-, +\rangle] \tag{B-22}$$

À la valeur $S = 1$ sont associés trois vecteurs qui se différencient par la valeur de M :

$$\begin{cases} |1, 1\rangle &= |+, +\rangle \\ |1, 0\rangle &= \dfrac{1}{\sqrt{2}}[|+, -\rangle + |-, +\rangle] \\ |1, -1\rangle &= |-, -\rangle \end{cases} \tag{B-23}$$

On vérifie aisément que les quatre vecteurs $|S, M\rangle$ donnés en (B-22) et (B-23) forment une base orthonormée. La donnée de S et M suffit à définir un vecteur et un seul de cette base ; on en déduit que $\mathbf{S}^2$ et S_z constituent un E.C.O.C. (on peut leur ajouter $\mathbf{S}_1^2$ et $\mathbf{S}_2^2$, quoique ce ne soit pas nécessaire ici).

Donc, *lorsque l'on compose deux spins* $1/2$ ($s_1 = s_2 = 1/2$), *le nombre* S qui caractérise les valeurs propres $S(S+1)\hbar^2$ de l'observable $\mathbf{S}^2$ *peut être égal, soit à* 1, *soit à* 0. *À chacune de ces deux valeurs de* S *est associée une famille de* $(2S+1)$ *vecteurs orthogonaux* (trois pour $S = 1$, un pour $S = 0$) *correspondant aux* $(2S+1)$ *valeurs de* M *compatibles avec* S.

Remarques:

(i) La famille (B-23) des trois vecteurs $|1, M\rangle$ ($M = 1, 0, -1$) constitue ce que l'on appelle un *triplet* d'états ; le vecteur $|0, 0\rangle$ est dit état *singulet.*

(ii) Les états du triplet sont *symétriques* par rapport à l'échange des deux spins, l'état singulet *antisymétrique* : cela signifie que, si l'on remplace chaque vecteur $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ par le vecteur $|\varepsilon_2, \varepsilon_1\rangle$, les expressions (B-23) restent invariantes, alors que (B-22) est changée en son opposée. Nous verrons au Chapitre XIV l'importance de cette propriété lorsque les deux particules dont on compose les spins sont identiques. Elle permet en tout cas de retrouver immédiatement quelle est la combinaison linéaire de $|+, -\rangle$ et $|-, +\rangle$ qu'il faut adjoindre à $|+, +\rangle$ et $|-, -\rangle$ (visiblement symétriques) pour compléter le triplet ; l'état singulet est au contraire la combinaison linéaire antisymétrique de $|+, -\rangle$ et $|-, +\rangle$, orthogonale à la précédente.

C. Composition de deux moments cinétiques quelconques. Méthode générale

C-1. Rappels sur la théorie générale du moment cinétique

Considérons un système quelconque, d'espace des états $\mathcal{E}$, et un moment cinétique $\mathbf{J}$ relatif à ce système ($\mathbf{J}$ peut être aussi bien un moment cinétique partiel que le moment cinétique total du système). Nous avons montré au Chapitre VI (§ C-3) que l'on peut toujours construire une base standard $\{|k, j, m\rangle\}$ constituée de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z :

$$\mathbf{J}^2|k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|k, j, m\rangle \tag{C-1a}$$

$$J_z|k, j, m\rangle = m\hbar|k, j, m\rangle \tag{C-1b}$$

tels que l'action des opérateurs J_+ et J_- obéisse aux relations :

$$J_\pm|k, j, m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|k, j, m\pm 1\rangle \tag{C-2}$$

Désignons par $\mathcal{E}(k, j)$ l'espace vectoriel engendré par l'ensemble des vecteurs de la base standard qui correspondent à des valeurs fixées de k et j ; ces vecteurs sont au nombre de $(2j+1)$ et, d'après (C-1) et (C-2), ils se transforment les uns dans les autres sous l'action de $\mathbf{J}^2$, J_z, J_+ et J_-. L'espace des états peut être considéré comme une somme directe de sous-espaces $\mathcal{E}(k, j)$ orthogonaux deux à deux et possédant les propriétés suivantes :

(i) $\mathcal{E}(k, j)$ est de dimension $(2j + 1)$.

(ii) $\mathcal{E}(k, j)$ est globalement invariant sous l'action de $\mathbf{J}^2$, J_z, $J_\pm$ et, plus généralement, de toute fonction $F(\mathbf{J})$; en d'autres termes, ces opérateurs n'ont d'éléments de matrice non nuls qu'à l'intérieur de chacun des sous-espaces $\mathcal{E}(k, j)$.

(iii) À l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(k, j)$, les éléments de matrice d'une fonction quelconque $F(\mathbf{J})$ du moment cinétique $\mathbf{J}$ sont indépendants de k.

Remarque:

Comme nous l'avons signalé au § C-3-a du Chapitre VI, on peut donner à l'indice k une signification physique concrète en choisissant comme base standard le système des vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$, J_z et une ou plusieurs observables commutant avec les trois composantes de $\mathbf{J}$ et formant un E.C.O.C. avec $\mathbf{J}^2$ et J_z Si par exemple :

$$[A, \mathbf{J}] = 0 \tag{C-3}$$

et si l'ensemble $\{A, \mathbf{J}^2, J_z\}$ est un E.C.O.C., on impose aux vecteurs $|k, j, m\rangle$ d'être vecteurs propres de A :

$$A|k, j, m\rangle = a_{k,j}|k, j, m\rangle \tag{C-4}$$

Les relations (C-1), (C-2) et (C-4) déterminent dans ce cas la base standard $\{|k, j, m\rangle\}$; chacun des $\mathcal{E}(k, j)$ est sous-espace propre de A, l'indice k servant à distinguer entre elles les diverses valeurs propres $a_{k,j}$ associées à chaque valeur de j.

C-2. Position du problème

C-2-a. Espace des états

Considérons un système physique formé par la réunion de deux sous-systèmes (par exemple un système de deux particules). Nous affecterons d'indices 1 et 2 respectivement les grandeurs relatives aux deux sous-systèmes.

Nous supposons connue, dans l'espace des états $\mathcal{E}_1$ du sous-système (1), une base standard $\{|k_1, j_1, m_1\rangle\}$ constituée de vecteurs propres communs à $\mathbf{J}_1^2$ et J_{1z}, où $\mathbf{J}_1$ est l'opérateur moment cinétique du sous-système (1) :

$$\mathbf{J}_1^2|k_1, j_1, m_1\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2|k_1, j_1, m_1\rangle \tag{C-5a}$$
$$J_{1z}|k_1, j_1, m_1\rangle = m_1\hbar|k_1, j_1, m_1\rangle \tag{C-5b}$$
$$J_{1\pm}|k_1, j_1, m_1\rangle = \hbar\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)}|k_1, j_1, m_1 \pm 1\rangle \tag{C-5c}$$

De même, l'espace des états $\mathcal{E}_2$ du sous-système (2) est rapporté à une base standard $\{|k_2, j_2, m_2\rangle\}$:

$$\mathbf{J}_2^2|k_2, j_2, m_2\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2|k_2, j_2, m_2\rangle \tag{C-6a}$$
$$J_{2z}|k_2, j_2, m_2\rangle = m_2\hbar|k_2, j_2, m_2\rangle \tag{C-6b}$$
$$J_{2\pm}|k_2, j_2, m_2\rangle = \hbar\sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)}|k_2, j_2, m_2 \pm 1\rangle \tag{C-6c}$$

L'espace des états du système global est le produit tensoriel de $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 \tag{C-7}$$

Nous y connaissons une base, formée par produit tensoriel des bases choisies dans $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$. Nous noterons $|k_1, k_2; j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ les vecteurs de cette base :

$$|k_1, k_2; j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |k_1, j_1, m_1\rangle \otimes |k_2, j_2, m_2\rangle \tag{C-8}$$

Les espaces $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ peuvent être considérés comme des sommes directes de sous-espaces $\mathcal{E}_1(k_1, j_1)$ et $\mathcal{E}_2(k_2, j_2)$ possédant les propriétés rappelées au § C-1 :

$$\mathcal{E}_1 = \sum_{\oplus} \mathcal{E}_1(k_1, j_1) \tag{C-9a}$$

$$\mathcal{E}_2 = \sum_{\oplus} \mathcal{E}_2(k_2, j_2) \tag{C-9b}$$

Par conséquent, $\mathcal{E}$ est somme directe des sous-espaces $\mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2)$ obtenus par produit tensoriel d'un espace $\mathcal{E}_1(k_1, j_1)$ et d'un espace $\mathcal{E}_2(k_2, j_2)$:

$$\mathcal{E} = \sum_{\oplus} \mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2) \tag{C-10}$$

avec :

$$\mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2) = \mathcal{E}_1(k_1, j_1) \otimes \mathcal{E}_2(k_2, j_2) \tag{C-11}$$

Le sous-espace $\mathcal{E}(k_1, k_2; j_1, j_2)$ a pour dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$; il est globalement invariant sous l'action d'une fonction quelconque de $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ ($\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ désignent ici les prolongements dans $\mathcal{E}$ des opérateurs de moment cinétique primitivement définis dans $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ respectivement).

C-2-b. Moment cinétique total. Relations de commutation

Le moment cinétique total du système considéré est défini par :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \tag{C-12}$$

où $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$, prolongements d'opérateurs agissant dans des espaces $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ différents, commutent. Bien entendu, les composantes de $\mathbf{J}_1$ d'une part, et de $\mathbf{J}_2$ d'autre part, vérifient les relations de commutation caractéristiques des moments cinétiques. Il est facile de s'assurer que les composantes de $\mathbf{J}$ vérifient également de telles relations [le calcul est le même qu'en (B-4)].

Comme $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ commutent séparément avec $\mathbf{J}_1^2$ et $\mathbf{J}_2^2$, il en est de même de $\mathbf{J}$; en particulier, $\mathbf{J}^2$ et J_z commutent avec $\mathbf{J}_1^2$ et $\mathbf{J}_2^2$:

$$[J_z, \mathbf{J}_1^2] = [J_z, \mathbf{J}_2^2] = 0 \tag{C-13a}$$

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_1^2] = [\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_2^2] = 0 \tag{C-13b}$$

D'autre part, J_{1z} et J_{2z} commutent évidemment avec J_z :

$$[J_{1z}, J_z] = [J_{2z}, J_z] = 0 \tag{C-14}$$

mais pas avec $\mathbf{J}^2$. En effet, ce dernier opérateur s'écrit, en fonction de $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$, sous la forme :

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 \tag{C-15}$$

et, comme en (B-9) ; J_{1z} et J_{2z} ne commutent pas avec $\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$. On peut ici aussi transformer l'expression de $\mathbf{J}^2$ en :

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} \tag{C-16}$$

C-2-c. Le changement de base à effectuer

Un vecteur $|k_1, k_2; j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ de la base (C-8) est simultanément état propre des observables :

$$\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z} \tag{C-17}$$

avec les valeurs propres respectives $j_1(j_1+1)\hbar^2$, $j_2(j_2+1)\hbar^2$, $m_1\hbar$, $m_2\hbar$. *La base* (C-8) *est bien adaptée à l'étude des moments cinétiques individuels* $\mathbf{J}_1$ *et* $\mathbf{J}_2$ des deux sous-systèmes.

D'après les égalités (C-13), les observables :

$$\mathbf{J}_1^2,\ \mathbf{J}_2^2,\ J^2,\ J_z \tag{C-18}$$

commutent aussi entre elles. Nous allons construire un système orthonormé de vecteurs propres communs à ces dernières observables : *cette nouvelle base sera bien adaptée à l'étude du moment cinétique total* du système. Notons que cette base sera distincte de la précédente, puisque $\mathbf{J}^2$ ne commute pas avec J_{1z} et J_{2z} (§ C-2-bs ci-dessus).

Remarque:

Pour donner une signification concrète aux indices k_1 et k_2, supposons (*cf.* remarque du § C-1) que l'on connaisse dans $\mathcal{E}_1$ un E.C.O.C. $\{A_1,\ \mathbf{J}_1^2,\ J_{1z}\}$ où A_1 commute avec les trois composantes de $\mathbf{J}_1$, et dans $\mathcal{E}_2$ un E.C.O.C. $\{A_2,\ \mathbf{J}_2^2,\ J_{2z}\}$ où A_2 commute avec les trois composantes de $\mathbf{J}_2$. On peut alors choisir pour base standard $\{|k_1,\ j_1,\ m_1\rangle\}$ le système orthonormé des vecteurs propres communs à A_1, $\mathbf{J}_1^2$ et J_{1z}, et pour $\{|k_2,\ j_2,\ m_2\rangle\}$ celui des vecteurs propres communs à A_2, $\mathbf{J}_2^2$ et J_{2z}. L'ensemble :

$$\{A_1,\ A_2;\ \mathbf{J}_1^2,\ \mathbf{J}_2^2;\ J_{1z},\ J_{2z}\} \tag{C-19}$$

constitue alors un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}$, dont les vecteurs propres sont les kets (C-8). Comme l'observable A_1 commute séparément avec les composantes de $\mathbf{J}_1$ et celles de $\mathbf{J}_2$, elle commute également avec $\mathbf{J}$, et en particulier avec $\mathbf{J}^2$ et J_z ; il en est de même bien sûr de A_2. Par conséquent, les observables :

$$A_1,\ A_2,\ \mathbf{J}_1^2,\ \mathbf{J}_2^2,\ \mathbf{J}^2,\ J_z \tag{C-20}$$

commutent entre elles. Nous verrons qu'elles forment en fait un E.C.O.C. ; la nouvelle base que nous cherchons à déterminer constitue le système orthonormé des vecteurs propres de cet E.C.O.C.

Le sous-espace $\mathcal{E}(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2)$ de $\mathcal{E}$ défini en (C-11) est globalement invariant sous l'action de tout opérateur fonction de $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$, et donc sous l'action de toute fonction du moment cinétique total $\mathbf{J}$. Il s'ensuit que les observables $\mathbf{J}^2$ et J_z que nous voulons diagonaliser n'ont d'éléments de matrice non nuls qu'entre vecteurs appartenant à un même sous-espace $(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2)$; les matrices (en général infinies) qui représentent $\mathbf{J}^2$ et J_z dans la base (C-8) sont "diagonales par blocs", c'est-à-dire qu'elles se décomposent en une suite de sous-matrices dont chacune correspond à un sous-espace $\mathcal{E}(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2)$ déterminé. *Le problème est donc ramené à un changement de base à l'intérieur de chacun des sous-espaces* $\mathcal{E}(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2)$, de dimension finie $(2j_1+1)(2j_2+1)$.

De plus, les éléments de matrice dans la base (C-8) d'une fonction quelconque de $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ sont indépendants de k_1 et k_2 ; c'est donc le cas pour ceux de $\mathbf{J}^2$ et J_z. Par suite, *le problème de la diagonalisation de* $\mathbf{J}^2$ *et* J_z *se présente de façon identique à l'intérieur de tous les sous-espaces* $\mathcal{E}(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2)$ *correspondant aux mêmes valeurs de* j_1 *et* j_2. C'est pour cette raison que l'on parle le plus souvent de *composer les moments cinétiques* j_1 *et* j_2, sans préciser les autres nombres quantiques. Pour alléger l'écriture, nous supprimerons désormais les indices k_1 et k_2 ; nous noterons $\mathcal{E}(j_1,\ j_2)$ le sous-espace $\mathcal{E}(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2)$ et $|j_1,\ j_2;\ m_1,\ m_2\rangle$ les vecteurs de la base (C-8) appartenant à ce sous-espace :

$$\mathcal{E}(j_1,\ j_2) \equiv \mathcal{E}(k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2) \tag{C-21a}$$

$$|j_1,\ j_2;\ m_1,\ m_2\rangle \equiv |k_1,\ k_2;\ j_1,\ j_2;\ m_1,\ m_2\rangle \tag{C-21b}$$

Comme $\mathbf{J}$ est un moment cinétique et que $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ est globalement invariant sous l'action d'une fonction quelconque de $\mathbf{J}$, les résultats du Chapitre VI rappelés ci-dessus (§ C-1) sont applicables ; par suite $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ est une somme directe de sous-espaces $\mathcal{E}(k,\, J)$ orthogonaux deux à deux, chacun d'entre eux étant globalement invariant sous l'action de $\mathbf{J}^2$, J_z, J_+ et J_- :

$$\mathcal{E}(j_1,\, j_2) = \sum_{\oplus} \mathcal{E}(k,\, J) \qquad \text{(C-22)}$$

Il s'agit finalement de résoudre le double problème suivant :

(i) j_1 et j_2 étant donnés, *quelles sont les valeurs de* J qui apparaissent dans la formule (C-22), et *combien de sous-espaces* $\mathcal{E}(k,\, J)$ *distincts* sont associés à chacune d'elles ?

(ii) *Comment les vecteurs propres de* $\mathbf{J}^2$ *et* J_z appartenant à $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ *se développent-ils sur la base* $\{|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle\}$?

Le § C-3 fournit la réponse à la première de ces deux questions, et le § C-4 à la deuxième.

Remarques:

(i) Nous avons présenté $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ comme les moments cinétiques de deux sous- systèmes distincts. En fait, nous savons (§ A-2) qu'on peut avoir à composer le moment cinétique orbital et le spin d'une même particule. Tous les raisonnements et résultats de ce § C sont applicables à ce cas, $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ étant simplement remplacés par $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ et $\mathcal{E}_s$.

(ii) Pour composer plusieurs moments cinétiques, on compose d'abord les deux premiers, puis le moment cinétique ainsi obtenu avec le troisième, et ainsi de suite jusqu'au dernier.

C-3. Valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z

C-3-a. Cas particulier de deux spins 1/2

Reprenons tout d'abord le problème simple que nous avons traité au § B. Les espaces $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ comprennent chacun, dans ce cas, un seul sous-espace invariant, et l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}$ un seul sous-espace $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$, pour lequel $j_1 = j_2 = 1/2$.

Les résultats rappelés au § C-1 permettent de retrouver très simplement les valeurs du nombre quantique S associé au spin total. En effet, l'espace $\mathcal{E} = \mathcal{E}(1/2,\, 1/2)$ doit être une somme directe de sous-espaces $\mathcal{E}(k,\, S)$ à $(2S+1)$ dimensions ; chacun de ces sous-espaces contient un vecteur propre de S_z et un seul correspondant à chacune des valeurs de M telles que $|M| \leq S$. Or nous savons (*cf.* § B-2) que les seules valeurs atteintes par M sont 1, -1 et 0, les deux premières étant non dégénérées, et la troisième dégénérée d'ordre 2. On en déduit directement les conclusions suivantes :

(i) Les valeurs de S supérieures à 1 sont exclues : pour que $S = 2$, par exemple, soit possible, il faudrait qu'il existe au moins un vecteur propre de S_z de valeur propre $2\hbar$.

(ii) $S = 1$ est réalisée (puisque $M = 1$ l'est), et une seule fois : $M = 1$ n'est pas dégénérée.

(*iii*) Il en est de même pour $S = 0$: le sous-espace caractérisé par $S = 1$ comprend un seul vecteur ayant $M = 0$, et cette valeur de M est doublement dégénérée dans l'espace $\mathcal{E}(1/2,\, 1/2)$.

L'espace à quatre dimensions $\mathcal{E}(1/2,\, 1/2)$ se décompose donc en un sous-espace associé à $S = 1$ (trois dimensions) et un sous-espace associé à $S = 0$ (une dimension).

C'est par un raisonnement tout à fait analogue au précédent que nous allons déterminer les valeurs possibles de J dans le cas général où j_1 et j_2 sont quelconques.

C-3-b. Les valeurs propres de J_z et leur degré de dégénérescence

Conformément aux conclusions du § C-2-c ci-dessus, nous nous plaçons à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$, bien déterminé, de dimension $(2j_1{+}1)(2j_2{+}1)$. Nous supposerons que j_1 et j_2 sont numérotés de telle sorte que :

$$j_1 \geq j_2 \tag{C-23}$$

Les vecteurs $|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle$ sont déjà états propres de J_z :

$$\begin{aligned} J_z|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle &= (J_{1z} + J_{2z})|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2)\hbar|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle \end{aligned} \tag{C-24}$$

et les valeurs propres $M\hbar$ correspondantes sont telles que :

$$M = m_1 + m_2 \tag{C-25}$$

Par conséquent, M prend les valeurs suivantes :

$$j_1 + j_2 \;,\quad j_1 + j_2 - 1 \;,\quad j_1 + j_2 - 2 \;\; , ..., -(j_1 + j_2) \tag{C-26}$$

Pour trouver le degré de dégénérescence $g_{j_1,j_2}(M)$ de ces diverses valeurs, on peut utiliser le procédé géométrique suivant. À chaque vecteur $|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle$ on fait correspondre, sur un diagramme à deux dimensions, le point d'abscisse m_1 et d'ordonnée m_2. Tous ces points sont situés à l'intérieur, ou sur les côtés, du rectangle dont les sommets ont pour coordonnées $(j_1,\, j_2)$, $(j_1, -j_2)$, $(-j_1, -j_2)$ et $(-j_1,\, j_2)$; la Figure 1 représente par exemple les 15 points associés aux vecteurs de base dans le cas où $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$ (les valeurs de m_1 et m_2 sont indiquées à côté de chaque point). Tous les points situés sur une même parallèle à la deuxième bissectrice correspondent à la même valeur de $M = m_1 + m_2$; leur nombre est donc égal à la dégénérescence $g_{j_1,j_2}(M)$ de cette valeur de M.

Considérons alors les diverses valeurs de M, que nous classerons par ordre décroissant, et traçons la parallèle à la deuxième bissectrice définie par chacune d'elles (Fig. 1) ; $M = j_1{+}j_2$ n'est pas dégénérée, car la droite qu'elle caractérise passe uniquement par le sommet supérieur droit du rectangle, de coordonnées $(j_1,\, j_2)$:

$$g_{j_1,j_2}(j_1 + j_2) = 1 \tag{C-27}$$

$M = j_1{+}j_2{-}1$ est doublement dégénérée, puisque la droite correspondante contient les points $(j_1,\, j_2 - 1)$ et $(j_1 - 1,\, j_2)$:

$$g_{j_1,j_2}(j_1 + j_2 - 1) = 2 \tag{C-28}$$

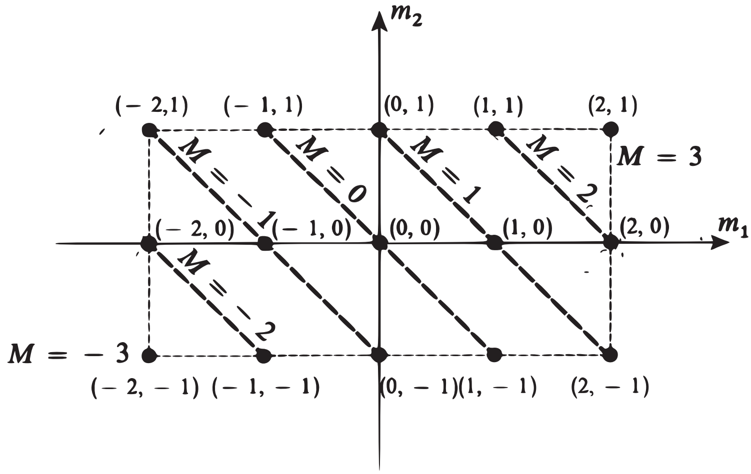


FIGURE *1 – Couples de valeurs* $(m_1,\ m_2)$ *possibles pour les kets* $|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle$ *; on a pris le cas où* $j_1 = 2$ *et* $j_2 = 1$*. Les points associés à une valeur donnée de* $M = m_1 + m_2$ *sont situés sur une droite parallèle à la deuxième bissectrice (droites en traits tiretés).*

Le degré de dégénérescence augmente ainsi d'une unité chaque fois qu'on diminue M d'une unité, et ceci jusqu'à ce qu'on atteigne le sommet inférieur droit du rectangle ($m_1 = j_1$, $m_2 = -j_2$), c'est-à-dire la valeur $M = j_1 - j_2$; le nombre de points sur la droite est alors maximum, et vaut :

$$g_{j_1,j_2}(j_1 - j_2) = 2j_2 + 1 \tag{C-29}$$

Lorsque M décroît au-delà de $j_1 - j_2$, $g_{j_1,j_2}(M)$ reste d'abord constant et égal à son maximum tant que la droite associée à M coupe le rectangle dans toute sa largeur, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle passe par le sommet supérieur gauche du rectangle ($m_1 = -j_1$, $m_2 = j_2$) :

$$g_{j_1,j_2}(M) = 2j_2 + 1 \quad \text{pour} \quad -(j_1 - j_2) \leq M \leq j_1 - j_2 \tag{C-30}$$

Enfin, pour M inférieur à $-(j_1 - j_2)$, la droite correspondante ne coupe plus le côté horizontal supérieur du rectangle, et $g_{j_1,j_2}(M)$ décroît régulièrement d'une unité quand M décroît d'une unité, pour atteindre à nouveau 1 lorsque $M = -(j_1 + j_2)$ (sommet inférieur gauche du rectangle) ; par conséquent :

$$g_{j_1,j_2}(-M) = g_{j_1,j_2}(M) \tag{C-31}$$

Ces résultats sont résumés, pour $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$, sur la Figure 2 qui donne $g_{2,1}(M)$ en fonction de M.

C-3-c. Les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$

Remarquons tout d'abord que les valeurs (C-26) de M sont toutes entières si j_1 et j_2 sont tous deux entiers ou tous deux demi-entiers, et toutes demi-entières

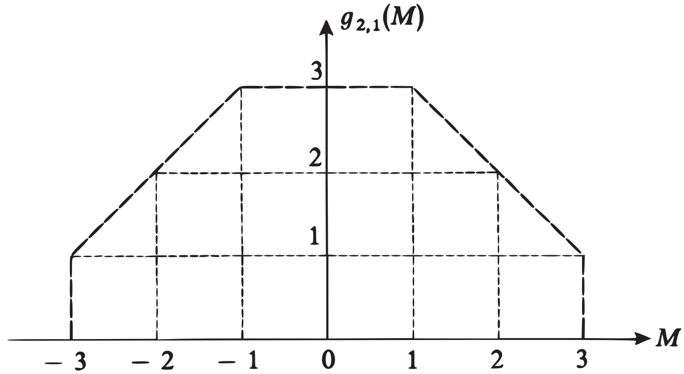


FIGURE 2 – *Valeur du degré de dégénérescence $g_{j_1,j_2}(M)$ en fonction de M ; comme sur la Figure 1, on a représenté le cas où $j_1 = 2$ et $j_2 = 1$. Le degré de dégénérescence $g_{j_1,j_2}(M)$ s'obtient simplement en comptant le nombre de points sur une des droites tiretées de la Figure 1.*

si j_1 et j_2 sont l'un entier et l'autre demi-entier. Par conséquent, les valeurs de J correspondantes vont, elles aussi, être toutes entières dans le premier cas et toutes demi-entières dans le deuxième.

La valeur maximale atteinte par M étant $j_1 + j_2$, aucune des valeurs de J supérieures à $j_1 + j_2$ n'est réalisée dans $\mathcal{E}(j_1, j_2)$, et n'apparaît donc dans la somme directe (C-22). A $J = j_1 + j_2$ est associé un sous-espace invariant (puisque $M = j_1 + j_2$ existe) et un seul (puisque $M = j_1 + j_2$ n'est pas dégénérée). Dans ce sous-espace $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ figure un vecteur et un seul ayant $M = j_1 + j_2 - 1$; or cette valeur de M est deux fois dégénérée dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$; donc $J = j_1 + j_2 - 1$ est aussi réalisée, et il lui correspond un seul sous-espace invariant $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$.

De façon plus générale, désignons par $p_{j_1,j_2}(J)$ le nombre de sous-espaces $\mathcal{E}(k,\, J)$ de $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ associés à une valeur donnée de J, c'est-à-dire le nombre de valeurs différentes de k pour cette valeur de J (j_1 et j_2 étant déjà fixés au départ) ; $p_{j_1,j_2}(J)$ et $g_{j_1,j_2}(M)$ sont très simplement reliés. Considérons en effet une valeur particulière de M ; il lui correspond un vecteur et un seul dans chacun des sous-espaces $\mathcal{E}(k,\, J)$ tels que $J \geq |M|$; son degré de dégénérescence $g_{j_1,j_2}(M)$ dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} g_{j_1,j_2}(M) = p_{j_1,j_2}(J = |M|) + p_{j_1,j_2}(J = |M| + 1) \\ + p_{j_1,j_2}(J = |M| + 2) + ... \end{aligned} \quad \text{(C-32)}$$

On en déduit inversement $p_{j_1,j_2}(J)$ en fonction de $g_{j_1,j_2}(M)$:

$$\begin{aligned} p_{j_1,j_2}(J) &= g_{j_1,j_2}(M = J) - g_{j_1,j_2}(M = J + 1) \\ &= g_{j_1,j_2}(M = -J) - g_{j_1,j_2}(M = -J - 1) \end{aligned} \quad \text{(C-33)}$$

Les résultats du § C-3-b permettent alors de déterminer immédiatement les valeurs du nombre quantique J qui sont effectivement réalisées dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ et le nombre de sous-espaces invariants $\mathcal{E}(k,\, J)$ qui leur sont associés. Tout d'abord, on

a évidemment :

$$p_{j_1,j_2}(J) = 0 \quad \text{pour} \quad J > j_1 + j_2 \tag{C-34}$$

puisque $g_{j_1,j_2}(M)$ est nul pour $|M| > j_1+j_2$. D'autre part, d'après (C-27) et (C-28) :

$$p_{j_1,j_2}(J = j_1 + j_2) = g_{j_1,j_2}(M = j_1 + j_2) = 1 \tag{C-35a}$$

$$p_{j_1,j_2}(J = j_1 + j_2 - 1) = g_{j_1,j_2}(M = j_1 + j_2 - 1) - g_{j_1,j_2}(M = j_1 + j_2) = 1 \tag{C-35b}$$

On trouve ainsi de proche en proche toutes les valeurs de $p_{j_1,j_2}(J)$:

$$p_{j_1,j_2}(J = j_1 + j_2 - 2) = 1, \ ..., \tag{C-36a}$$

$$..., \ p_{j_1,j_2}(J = j_1 - j_2) = 1 \tag{C-36b}$$

et enfin d'après (C-30) :

$$p_{j_1,j_2}(J) = 0 \quad \text{pour} \quad J < j_1 - j_2 \tag{C-37}$$

Donc, pour j_1 et j_2 fixés [c'est-à-dire à l'intérieur d'un espace $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ déterminé], les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ sont telles que[3] :

$$J = j_1 + j_2 \quad , \quad j_1 + j_2 - 1 \quad , \quad j_1 + j_2 - 2 \ \ , ..., \ |j_1 - j_2| \tag{C-38}$$

A chacune de ces valeurs est associé *un seul* sous-espace invariant $\mathcal{E}(J)$, de sorte que l'indice k qui figure dans (C-22) est en réalité inutile. Ceci entraîne en particulier que, si l'on se fixe une valeur de J appartenant à l'ensemble (C-38) et une valeur de M compatible avec la précédente, il leur correspond un vecteur et un seul dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$; en effet, la donnée de J suffit à déterminer le sous-espace $\mathcal{E}(J)$, dans lequel la donnée de M définit un vecteur et un seul. Autrement dit, $\mathbf{J}^2$ et J_z forment un E.C.O.C. dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$.

Remarque:

On peut vérifier que le nombre de couples (J, M) réalisés dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ est bien égal à la dimension $(2j_1+1)(2j_2+1)$ de cet espace. En effet, ce nombre vaut (si par exemple $j_1 \geq j_2$) :

$$\sum_{J=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2J+1) \tag{C-39}$$

Si nous posons :

$$J = j_1 - j_2 + i \tag{C-40}$$

la somme (C-39) se calcule aisément :

$$\begin{aligned} \sum_{J=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2J+1) &= \sum_{i=0}^{2j_2} [2(j_1 - j_2 + i) + 1] \\ &= [2(j_1 - j_2) + 1](2j_2 + 1) + 2\frac{2j_2(2j_2+1)}{2} \\ &= (2j_2+1)(2j_1+1) \end{aligned} \tag{C-41}$$

3. Nous avons jusqu'ici supposé $j_1 \geq j_2$, mais il est facile de reprendre le raisonnement dans le cas contraire $j_1 < j_2$: il suffit d'intervertir les indices 1 et 2.

C-4. Vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z

Nous noterons $|J, M\rangle$ les vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z appartenant à l'espace $\mathcal{E}(j_1, j_2)$; en toute rigueur, il conviendrait de rappeler dans cette notation les valeurs de j_1 et j_2, mais nous les sous-entendrons, puisqu'elles sont les mêmes que dans les vecteurs (C-21b) dont les $|J, M\rangle$ seront combinaisons linéaires. Bien entendu, les indices J et M se réfèrent aux valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z :

$$\mathbf{J}^2|J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2|J, M\rangle \tag{C-42a}$$

$$J_z|J, M\rangle = M\hbar|J, M\rangle \tag{C-42b}$$

et les vecteurs $|J, M\rangle$, comme tous ceux de l'espace $\mathcal{E}(j_1, j_2)$, sont vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et $\mathbf{J}_2^2$ avec les valeurs propres $j_1(j_1+1)\hbar^2$ et $j_2(j_2+1)\hbar^2$ respectivement.

C-4-a. Cas particulier de deux spins 1/2

Nous allons tout d'abord montrer comment l'utilisation de résultats généraux concernant les moments cinétiques permet de retrouver simplement, sans diagonaliser la matrice représentative de $\mathbf{S}^2$, l'expression des vecteurs $|S, M\rangle$ établie au § B-3. C'est en généralisant cette méthode que nous construirons ensuite (§ 4-b) les vecteurs $|J, M\rangle$ dans le cas où j_1 et j_2 sont quelconques.

α. *Le sous-espace $\mathcal{E}(S=1)$*

Le ket $|+, +\rangle$ est, dans l'espace des états $\mathcal{E} = \mathcal{E}(1/2, 1/2)$, l'unique vecteur propre de S_z associé à $M = 1$. Comme $\mathbf{S}^2$ et S_z commutent et que la valeur $M = 1$ n'est pas dégénérée, $|+, +\rangle$ est forcément aussi vecteur propre de $\mathbf{S}^2$ (§ D-3-a du Chapitre II). D'après le raisonnement du § C-3-a, la valeur correspondante de S ne peut être que 1. Nous pouvons donc choisir la phase du vecteur $|S = 1, M = 1\rangle$ de façon que :

$$|1, 1\rangle = |+, +\rangle \tag{C-43}$$

Il est ensuite facile de trouver les autres états du triplet. Nous savons en effet, d'après la théorie générale du moment cinétique, que :

$$\begin{aligned} S_-|1, 1\rangle &= \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|1, 0\rangle \\ &= \hbar\sqrt{2}|1, 0\rangle \end{aligned} \tag{C-44}$$

Par conséquent :

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} S_-|+, +\rangle \tag{C-45}$$

Pour calculer explicitement $|1, 0\rangle$ dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$, il suffit de se rappeler que la définition (B-3) du spin total $\mathbf{S}$ implique :

$$S_- = S_{1-} + S_{2-} \tag{C-46}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} |1,\,0\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}(S_{1-}+S_{2-})|+,\,+\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}[\hbar|-,\,+\rangle+\hbar|+,\,-\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|-,\,+\rangle+|+,\,-\rangle] \end{aligned} \tag{C-47}$$

On peut enfin appliquer à nouveau S_- à $|1,\,0\rangle$, c'est-à-dire $(S_{1-}+S_{2-})$ à l'expression (C-47), ce qui donne :

$$\begin{aligned} |1,\,-1\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}S_-|1,\,0\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}(S_{1-}+S_{2-})\frac{1}{\sqrt{2}}[|-,\,+\rangle+|+,\,-\rangle] \\ &= \frac{1}{2\hbar}[\hbar|-,\,-\rangle+\hbar|-,\,-\rangle] \\ &= |-,\,-\rangle \end{aligned} \tag{C-48}$$

Bien entendu, ce dernier résultat aurait pu être obtenu directement par un raisonnement analogue à celui qui a été appliqué ci-dessus à $|+,\,+\rangle$. Le calcul précédent a cependant un léger avantage : il permet de fixer, conformément aux conventions générales posées au § C-3-a du Chapitre VI, les facteurs de phase qui pourraient apparaître dans $|1,\,0\rangle$ et $|1,\,-1\rangle$ à partir de celui qui a été choisi pour $|1,\,1\rangle$ en (C-43).

β. *L'état* $|S=0,\,M=0\rangle$

L'unique vecteur $|S=0,\,M=0\rangle$ du sous-espace $\mathcal{E}(S=0)$ est déterminé à un facteur près par la simple condition d'être orthogonal aux trois vecteurs $|1,\,M\rangle$ que nous venons de construire.

En effet, étant orthogonal à $|1,\,1\rangle = |+,\,+\rangle$ et $|1,\,-1\rangle = |-,\,-\rangle$, $|0,\,0\rangle$ ne peut être qu'une combinaison linéaire de $|+,\,-\rangle$ et $|-,\,+\rangle$:

$$|0,\,0\rangle = \alpha|+,\,-\rangle+\beta|-,\,+\rangle \tag{C-49}$$

qui sera normée si :

$$\langle 0,\,0|0,\,0\rangle = |\alpha|^2+|\beta|^2 = 1 \tag{C-50}$$

Ecrivons alors que son produit scalaire par $|1,\,0\rangle$ [*cf.* (C-47)] est nul :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha+\beta) = 0 \tag{C-51}$$

Les coefficients α et β sont donc opposés, ce qui, compte tenu de (C-50), les fixe à un facteur de phase près :

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{i\chi} \tag{C-52}$$

où χ est un nombre réel quelconque. Nous choisirons $\chi = 0$, ce qui donne :

$$|0,\, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+,\, -\rangle - |-,\, +\rangle] \tag{C-53}$$

Nous avons ainsi calculé les quatre vecteurs $|S,\, M\rangle$ sans avoir à écrire explicitement la matrice représentant $\mathbf{S}^2$ dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$.

C-4-b. Cas général (j_1, et j_2 quelconques)

Nous avons montré au § C-3-c que la décomposition de $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ en somme directe de sous-espaces invariants $\mathcal{E}(J)$ s'écrit :

$$\mathcal{E}(j_1,\ j_2) = \mathcal{E}(j_1 + j_2) \oplus \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1) \oplus ... \oplus \mathcal{E}\left(|j_1 - j_2|\right) \tag{C-54}$$

Nous allons voir maintenant comment on peut déterminer les vecteurs $|J,\, M\rangle$ qui engendrent ces sous-espaces.

α. *Le sous-espace $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$*

Le ket $|j_1,\ j_2;\ m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$ est, dans $\mathcal{E}(j_1,\ j_2)$, l'unique vecteur propre de J_z associé à $M = j_1 + j_2$. Comme $\mathbf{J}^2$ et J_z commutent et que la valeur $M = j_1 + j_2$ n'est pas dégénérée, $|j_1,\ j_2;\ m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$ est forcément aussi vecteur propre de $\mathbf{J}^2$. D'après (C-54), la valeur correspondante de J ne peut être que $j_1 + j_2$. Nous pouvons choisir la phase du vecteur

$$|J = j_1 + j_2\ ,\ M = j_1 + j_2\rangle$$

de façon que :

$$|j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2;\ j_1, j_2\rangle \tag{C-55}$$

A partir de cette formule, l'application répétée de l'opérateur J_- permet de compléter la famille des vecteurs $|J,\, M\rangle$ pour lesquels $J = j_1 + j_2$. Ainsi, d'après les formules générales (C-50) du Chapitre VI :

$$J_-\,|j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2\rangle = \hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}\,|j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2 - 1\rangle \tag{C-56}$$

On peut donc calculer le vecteur correspondant à $J = j_1 + j_2$ et $M = j_1 + j_2 - 1$ en appliquant $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ au vecteur $|j_1,\, j_2;\ j_1,\, j_2\rangle$:

$$\begin{aligned} |j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2 - 1\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}} J_-\,|j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}}(J_{1-} + J_{2-})\,|j_1, j_2;\ j_1, j_2\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2(j_1 + j_2)}}\big[\hbar\sqrt{2j_1}\,|j_1, j_2;\ j_1 - 1,\, j_2\rangle \\ &\quad + \hbar\sqrt{2j_2}\,|j_1, j_2\ ;\ j_1, j_2 - 1\rangle\,\big] \end{aligned} \tag{C-57}$$

c'est-à-dire :

$$|j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}\,|j_1, j_2\ ;\ j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}\,|j_1,\, j_2\ ;\ j_1, j_2 - 1\rangle \tag{C-58}$$

Remarquons qu'on obtient bien ainsi une combinaison linéaire des deux vecteurs de base correspondant à $M = j_1 + j_2 - 1$, et que cette combinaison est directement normée.

On répète ensuite le procédé : on construit $|j_1 + j_2,\, j_1 + j_2 - 2\rangle$ en faisant agir J_- sur les deux membres de (C-58) (pour le second membre, on prend cet opérateur sous la forme $J_{1-} + J_{2-}$), et ainsi de proche en proche jusqu'à $|j_1 + j_2, -(j_1 + j_2)\rangle$, qu'on trouve égal à $|j_1,\, j_2; -j_1, -j_2\rangle$.

Nous savons donc calculer les $[2(j_1 + j_2) + 1]$ premiers vecteurs de la base $\{|J,\, M\rangle\}$, qui correspondent à $J = j_1 + j_2$ et $M = j_1 + j_2,\, j_1 + j_2 - 1,\, ...,\, -(j_1 + j_2)$, et engendrent le sous-espace $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ de $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$.

β. Les autres sous-espaces $\mathcal{E}(J)$

Considérons maintenant l'espace $\mathscr{S}(j_1 + j_2)$, supplémentaire de $\mathcal{E}(j_1 + j_2)$ dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$. D'après (C-54), $\mathscr{S}(j_1 + j_2)$ se décompose en :

$$\mathscr{S}(j_1 + j_2) = \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1) \oplus \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2) \oplus ... \oplus \mathcal{E}(|j_1 - j_2|) \tag{C-59}$$

On peut donc lui appliquer les mêmes raisonnements qu'au § α précédent.

Dans $\mathscr{S}(j_1 + j_2)$, le degré de dégénérescence $g'_{j_1,j_2}(M)$ d'une valeur donnée de M est inférieur d'une unité à $g_{j_1,j_2}(M)$, puisque $\mathcal{E}(j_1 + j_2)$ comporte un vecteur et un seul associé à cette valeur de M :

$$g'_{j_1,j_2}(M) = g_{j_1,j_2}(M) - 1 \tag{C-60}$$

Cela signifie en particulier que $M = j_1 + j_2$ n'existe plus dans $\mathscr{S}(j_1 + j_2)$, et que la nouvelle valeur maximale $M = j_1 + j_2 - 1$ n'est pas dégénérée. On en déduit comme au § α que le vecteur correspondant est forcément proportionnel à $|J = j_1 + j_2 - 1,\, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$. Il est facile de trouver son développement sur la base $\{|j_1,\, j_2;\, m_1,\, m_2\rangle\}$; en effet, à cause de la valeur de M, il est sûrement de la forme :

$$|j_1 + j_2 - 1\ ,\ j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha\,|j_1,\, j_2\ ;\ j_1,\, j_2 - 1\rangle + \beta\,|j_1,\, j_2\ ;\ j_1 - 1, j_2\rangle \tag{C-61}$$

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \tag{C-62}$$

pour assurer sa normalisation. Il doit de plus être orthogonal à $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ qui appartient à $\mathcal{E}(j_1 + j_2)$, et dont l'expression est donnée en (C-58) ; les coefficients α et β doivent donc vérifier :

$$\alpha\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} + \beta\sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} = 0 \tag{C-63}$$

Les égalités (C-62) et (C-63) déterminent α et β à un facteur de phase près ; nous choisirons α et β réels, et par exemple α positif ; avec ces conventions :

$$|j_1+j_2-1\ ,\ j_1+j_2-1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1+j_2}}\,|j_1,\, j_2\ ;\ j_1, j_2-1\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1+j_2}}\,|j_1,\, j_2\ ;\ j_1-1, j_2\rangle \tag{C-64}$$

Ce vecteur est le premier d'une nouvelle famille, caractérisée par $J = j_1 + j_2 - 1$. Comme au § α, on en déduit les autres en appliquant J_- autant de fois qu'il est nécessaire. On obtient ainsi $[2(j_1 + j_2 - 1) + 1]$ vecteurs $|J,\, M\rangle$ correspondant à

$$J = j_1 + j_2 - 1 \quad \text{et} \quad M = j_1 + j_2 - 1,\, j_1 + j_2 - 2,\, ...,\, -(j_1 + j_2 - 1),$$

et engendrant le sous-espace $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$.

Considérons ensuite l'espace $\mathscr{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1)$, supplémentaire de la somme directe $\mathcal{E}(j_1 + j_2) \oplus \mathcal{E}(j_1 + j_2 - 1)$ dans $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$ [4] :

$$\mathscr{S}(j_1+j_2\ , j_1+j_2-1) = \mathcal{E}(j_1+j_2-2) \oplus ... \oplus \mathcal{E}(|j_1-j_2|) \tag{C-65}$$

Dans $\mathscr{S}(j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2 - 1)$, la dégénérescence de chaque valeur de M est encore diminuée d'une unité par rapport à ce qu'elle était dans $\mathscr{S}(j_1 + j_2)$. En particulier, la valeur maximale est maintenant $M = j_1 + j_2 - 2$, et elle n'est pas dégénérée ; le vecteur correspondant de $\mathscr{S}(j_1 + j_2\ , j_1 + j_2 - 1)$ est donc forcément $|J = j_1 + j_2 - 2\ , M = j_1 + j_2 - 2\rangle$. Pour le calculer dans la base $\{|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle\}$, il suffit de remarquer que c'est une combinaison linéaire des trois vecteurs $|j_1, j_2\ ;\ j_1, j_2 - 2\rangle$, $|j_1, j_2\ ;\ j_1 - 1,\, j_2 - 1\rangle$, $|j_1, j_2\ ;\ j_1 - 2, j_2\rangle$; les coefficients de cette combinaison sont fixés à un facteur de phase près par la triple condition qu'elle soit normée et orthogonale à $|j_1 + j_2\ ,\ j_1 + j_2 - 2\rangle$ et $|j_1 + j_2 - 1\ ,\ j_1 + j_2 - 2\rangle$ (qui sont déjà connus). Ensuite, l'utilisation de J_- fournit les autres vecteurs de cette troisième famille, définissant $\mathcal{E}(j_1 + j_2 - 2)$.

Le procédé peut être poursuivi sans difficulté jusqu'à ce qu'on ait épuisé toutes les valeurs de M supérieures ou égales à $|j_1 - j_2|$ [et par conséquent aussi, d'après (C-31), toutes celles qui sont inférieures ou égales à $-|j_1 - j_2|$]. On connaît alors tous les vecteurs $|J,\, M\rangle$ cherchés. Cette méthode est illustrée, dans le Complément A_X, sur deux exemples particuliers.

C-4-c. Coefficients de Clebsch-Gordan

Dans chaque espace $\mathcal{E}(j_1,\, j_2)$, les vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z sont des combinaisons linéaires des vecteurs de la base initiale $\{|j_1,\, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle\}$:

$$|J,\, M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle\, \langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle \tag{C-66}$$

Les coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle$ de ces développements sont appelés *coefficients de Clebsch-Gordan.*

4. Bien entendu, $\mathscr{S}(j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1)$ n'existe que si $j_1 + j_2 - 2$ n'est pas inférieur à $|j_1 - j_2|$.

Remarque:

En toute rigueur, les vecteurs $|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle$ et $|J,\ M\rangle$ devraient être notés respectivement $|k_1, k_2;\ j_1, j_2;\ m_1, m_2\rangle$ et $|k_1, k_2;\ j_1, j_2;\ J, M\rangle$ [les valeurs de k_1 et k_2, comme celles de j_1 et j_2, seraient alors les mêmes dans les deux membres des égalités (C-66)]. Cependant, nous ne ferons pas figurer k_1 et k_2 dans les symboles qui représentent les coefficients de Clebsch-Gordan, car nous savons que ces derniers sont indépendants de k_1 et k_2 (§ C-2-c).

Il n'est pas possible de donner une expression générale des coefficients de Clebsch-Gordan, mais la méthode exposée au § C-4-b permet de les calculer de proche en proche pour n'importe quelles valeurs de j_1 et j_2. Pour les applications pratiques, signalons l'existence de *tables numériques* de coefficients de Clebsch-Gordan.

En fait, pour déterminer les coefficients de Clebsch-Gordan de manière unique, il faut poser un certain nombre de *conventions de phase* [nous avons déjà signalé ce fait lorsque nous avons écrit les formules (C-55) et (C-64)] : on prend toujours les coefficients de Clebsch-Gordan réels ; le choix porte alors sur le signe de certains d'entre eux (évidemment, les signes relatifs des coefficients apparaissant dans le développement d'un même vecteur $|J,\ M\rangle$ sont fixés ; seul peut être choisi arbitrairement le signe global du développement).

Les résultats du § C-4-b impliquent que $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle$ n'est différent de zéro que si :

$$M = m_1 + m_2 \tag{C-67a}$$

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \tag{C-67b}$$

J étant de même type (entier ou demi-entier) que $j_1 + j_2$ et $|j_1 - j_2|$. La condition (C-67b) est souvent désignée sous le nom de “règle du triangle” : on doit pouvoir former un triangle avec trois segments de longueurs égales à j_1, j_2 et J.

Les vecteurs $|J,\ M\rangle$ formant également une base orthonormée de l'espace $\mathcal{E}(j_1,\ j_2)$, les formules inverses de (C-66) s'écrivent :

$$|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{J} |J, M\rangle\, \langle J, M|j_1,\ j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle \tag{C-68}$$

Comme d'autre part les coefficients de Clebsch-Gordan ont été choisis tous réels, les produits scalaires apparaissant dans (C-68) sont tels que :

$$\langle J, M|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle = \langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle \tag{C-69}$$

Ce sont donc encore les coefficients de Clebsch-Gordan qui permettent d'exprimer les vecteurs de l'ancienne base $\{|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle\}$ en fonction de ceux de la nouvelle base $\{\langle J, M\rangle\}$.

Les coefficients de Clebsch-Gordan possèdent des propriétés intéressantes dont certaines sont étudiées dans le Complément $\mathrm{B_X}$.

Références et conseils de lecture :

Messiah (1.17), Chap. XIII, § V ; Rose (2.19), Chap. III ; Edmonds (2.21), Chap. 3 et 6.

Lien avec la théorie des groupes : Meijer et Bauer (2.18), Chap. 5, § 5 et App. III de ce chapitre ; Bacry (10.31), Chap. 6 ; Wigner (2.23), Chap. 14 et 15.

Harmoniques sphériques vectorielles : Edmonds (2.21), § 5-10 ; Jackson (7.5), Chap. 16 ; Berestetskii et al. (2.8), §§ 6 et 7 ; Akhiezer et Berestetskii (2.14), § 4.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE X

A_X : EXEMPLES DE COMPOSITION DE MOMENTS CINETIQUES

Illustration des résultats du Chapitre X, sur les cas les plus simples non traités en détail dans ce chapitre : deux moments cinétiques 1, un moment l entier et un spin 1/2. Facile, recommandé en tant qu'exercice pour assimiler les méthodes de composition des moments cinétiques.

B_X : COEFFICIENTS DE CLEBSCH-GORDAN

C_X :COMPOSITION DES HARMONIQUES SPHÉRIQUES

Ces compléments techniques sont destinés à établir un certain nombre de résultats mathématiques utiles ; ils peuvent être considérés comme des formulaires de référence.
B_X : étude des coefficients de Clebsch-Gordan qui apparaissent fréquemment en physique dans les problèmes où interviennent le moment cinétique et l'invariance par rotation.
C_X : démonstration d'une formule concernant le produit d'harmoniques sphériques ; utile pour certains compléments et exercices proposés dans la suite.

D_X : OPÉRATEURS VECTORIELS : THÈORÈME DE WIGNER-ECKART

E_X : MOMENTS MULTIPOLAIRES ÉLECTRIQUES

D_X, E_X : introduction de notions physiques (observables vectorielles, moments multipolaires) jouant un rôle important dans de nombreux domaines.
D_X : étude des opérateurs vectoriels ; démonstration du théorème de Wigner-Eckart établissant des règles de proportionnalité entre les éléments de matrice de ces opérateurs. Plutôt théorique, mais recommandé car susceptible de nombreuses applications ; peut notamment étayer un cours de physique atomique (modèle vectoriel, calcul des facteurs de Landé, etc.).
E_X : définition et propriétés des moments multipolaires électriques d'un système classique ou quantique ; étude de leurs règles de sélection (ces moments multipolaires sont fréquemment utilisés en physique atomique ou nucléaire). Difficulté moyenne.

F_X : ÉVOLUTION DE DEUX MOMENTS CINÉTIQUES $\mathbf{J}_1$ ET $\mathbf{J}_2$ COUPLÉS PAR UNE INTERACTION $a\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$

Ce complément peut être considéré comme un exercice corrigé où l'on aborde un problème à la base du modèle vectoriel de l'atome : l'évolution temporelle de deux moments cinétiques $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ couplés par une interaction en $W = a\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$. Ce point de vue dynamique complète en quelque sorte les résultats du Chapitre X concernant les états propres de W. Assez facile.

G_X : EXERCICES

Les exercices 7 à 10 sont plus difficiles que les autres : les exercices 7, 8, 9 sont des prolongements des Compléments D_X et F_X, dont ils généralisent certains résultats (notion de composante standard, d'opérateur tensoriel irréductible, théorème de Wigner-Eckart) ; l'exercice 10 aborde le problème des différentes façons de coupler trois moments cinétiques.

Complément A_X

Exemples de composition de moments cinétiques

1 Composition de $\mathbf{j}_1 = 1$ et $\mathbf{j}_2 = 1$ 1051

1-a Le sous-espace $\mathcal{E}(J = 2)$ 1051

1-b Le sous-espace $\mathcal{E}(J = 1)$ 1052

1-c Le vecteur $|J = 0, M = 0\rangle$ 1053

2 Composition d'un moment cinétique orbital l entier et d'un spin 1/2 1054

2-a Le sous-espace $\mathcal{E}(J = l + 1/2)$ 1054

2-b Le sous-espace $\mathcal{E}(J = l - 1/2)$ 1055

Pour illustrer la méthode générale de composition des moments cinétiques exposée dans le Chapitre X, nous allons l'appliquer ici à deux exemples particuliers.

1. Composition de $\mathbf{j}_1 = 1$ et $\mathbf{j}_2 = 1$

Considérons d'abord le cas où $j_1 = j_2 = 1$. Ce cas se présente par exemple dans l'étude d'un système de deux particules dont les moments cinétiques orbitaux sont tous deux égaux à 1 : chacune des deux particules se trouvant alors dans un état p, on dit que l'on a affaire à une "configuration p^2".

L'espace $\mathcal{E}(1, 1)$ auquel on s'intéresse est à $3\times3 = 9$ dimensions. On y suppose connue la base constituée des états propres communs à $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z}, J_{2z} :

$$\{|1, 1; m_1, m_2\rangle\}, \quad \text{avec} \quad m_1, m_2 = 1, 0, -1 \tag{1}$$

et l'on cherche à déterminer la base $\{|J, M\rangle\}$ des vecteurs propres communs à $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, $\mathbf{J}^2$ et J_z, où $\mathbf{J}$ est le moment cinétique total.

D'après le § C-3 du Chapitre X, les valeurs possibles du nombre quantique J sont :

$$J = 2, 1, 0. \tag{2}$$

Nous avons donc à construire trois familles de vecteurs $|J, M\rangle$, comprenant respectivement cinq, trois et un vecteurs de la nouvelle base.

1-a. Le sous-espace $\mathcal{E}(J = 2)$

Le ket $|J = 2, M = 2\rangle$ s'écrit simplement :

$$|2, 2\rangle = |1, 1\ ;\ 1, 1\rangle \tag{3}$$

En lui appliquant J_-, on trouve le vecteur $|J=2,\, M=1\rangle$:

$$
\begin{aligned}
|2,1\rangle &= \frac{1}{2\hbar} J_- |2,\, 2\rangle \\
&= \frac{1}{2\hbar} (J_{1-} + J_{2-}) |1,1\ ;\ 1,1\rangle \\
&= \frac{1}{2\hbar} \left[\hbar\sqrt{2}\, |1,1\ ;\ 0,1\rangle + \hbar\sqrt{2}\, |1,1\ ;\ 1,0\rangle \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,1\ ;\ 1,0\rangle + |1,1\ ;\ 0,1\rangle \right] \qquad (4)
\end{aligned}
$$

On utilise à nouveau J_- pour calculer $|J=2,\, M=0\rangle$. On trouve après un calcul simple :

$$
|2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[|1,1\ ;\ 1,-1\rangle + 2|1,1\ ;\ 0,0\rangle + |1,1\ ;\ -1,1\rangle \right] \qquad (5)
$$

puis :

$$
|2,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,1\ ;\ 0,-1\rangle + |1,1\ ;\ -1,0\rangle \right] \qquad (6)
$$

et enfin :

$$
|2,-2\rangle = |1,\, 1;\, -1,\, -1\rangle \qquad (7)
$$

1-b. Le sous-espace $\mathcal{E}(J=1)$

Passons maintenant au sous-espace $\mathcal{E}(J=1)$. Le vecteur $|J=1,\, M=1\rangle$ est forcément combinaison linéaire des deux kets de base $|1,1\ ;\ 1,0\rangle$ et $|1,1\ ;\ 0,1\rangle$ (les seuls qui aient $M=1$) :

$$
|1,1\rangle = \alpha |1,1\ ;\ 1,0\rangle + \beta |1,1\ ;\ 0,1\rangle \qquad (8)
$$

avec :

$$
|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \qquad (9)
$$

Pour qu'il soit orthogonal au vecteur $|2,1\rangle$, il faut [*cf.* (4)] que :

$$
\alpha + \beta = 0 \qquad (10)
$$

On choisit α et β réels, et on prend par convention α positif[1] ; dans ces conditions :

$$
|1,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,1\ ;\ 1,0\rangle - |1,1\ ;\ 0,1\rangle \right] \qquad (11)
$$

L'application de J_- permet ici aussi d'en déduire $|1,0\rangle$ et $|1,-1\rangle$. On trouve facilement, par la même technique que plus haut :

$$
|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,1\ ;\ 1,-1\rangle - |1,1\ ;\ -1,1\rangle \right] \qquad (12)
$$

$$
|1,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1,1\ ;\ 0,-1\rangle - |1,1\ ;\ -1,0\rangle \right] \qquad (13)
$$

1. De manière générale, on convient toujours de choisir réelle et positive, la composante du ket $|J,\, J\rangle$ sur le ket $|j_1,\, j_2\ ;\ m_1 = j_1,\, m_2 = J - j_1\rangle$ (*cf.* Complément B_X, § 2).

Il est intéressant de noter que le développement (12) ne comporte pas le vecteur $|1,1\ ;\ 0,0\rangle$, qui a pourtant lui aussi $M = 0$; il se trouve que le coefficient de Clebsch-Gordan correspondant est nul :

$$\langle 1,1\ ;\ 0,0|1,0\rangle = 0 \tag{14}$$

1-c. Le vecteur $|J=0,\ M=0\rangle$

Il nous reste à calculer le dernier vecteur de la base $\{|J,\ M\rangle\}$, associé à $J = M = 0$. Ce vecteur est une combinaison linéaire des trois kets de base ayant $M = 0$:

$$|0,0\rangle = a|1,1\ ;\ 1,-1\rangle + b|1,1\ ;\ 0,0\rangle + c|1,1\ ;\ -1,1\rangle \tag{15}$$

avec :

$$|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 = 1 \tag{16}$$

Il doit de plus être orthogonal à $|2,\ 0\rangle$ [formule (5)] et $|1,\ 0\rangle$ [formule (12)], ce qui donne les deux conditions :

$$a + 2b + c = 0 \tag{17a}$$

$$a - c = 0 \tag{17b}$$

Ces relations impliquent :

$$a = -b = c \tag{18}$$

On prend encore a, b et c réels, et on convient de choisir a positif (voir note 1) ; on obtient alors à partir de (16) et (18) :

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|1,1\ ;\ 1,-1\rangle - |1,1\ ;\ 0,0\rangle + |1,1\ ;\ -1,1\rangle\right] \tag{19}$$

Ceci achève la construction de la base $\{|J,\ M\rangle\}$ dans le cas $j_1 = j_2 = 1$.

Remarque:

Si le problème physique étudié est celui d'une configuration p^2 d'un système de deux particules, les fonctions d'onde représentant les états de la base initiale sont de la forme :

$$\langle \mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2|1,1\ ;\ m_1,\ m_2\rangle = R_{k_1,1}(r_1)R_{k_2,1}(r_2)Y_1^{m_1}(\theta_1,\varphi_1)Y_1^{m_2}(\theta_2,\varphi_2) \tag{20}$$

où $\mathbf{r}_1(r_1,\ \theta_1,\varphi_1)$ et $\mathbf{r}_2(r_2,\ \theta_2,\varphi_2)$ repèrent les positions des deux particules. Comme les fonctions radiales sont indépendantes des nombres quantiques m_1 et m_2, les combinaisons linéaires donnant les fonctions d'onde associées aux kets $|J,\ M\rangle$ portent seulement sur la dépendance angulaire. Par exemple, la formule (19) s'écrit en représentation $\{|\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2\rangle\}$:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2|0,\ 0\rangle = R_{k_1,1}(r_1)R_{k_2,1}(r_2)\frac{1}{\sqrt{3}}\big[&Y_1^1(\theta_1,\varphi_1)Y_1^{-1}(\theta_2,\varphi_2)\\ &-Y_1^0(\theta_1,\varphi_1)Y_1^0(\theta_2,\varphi_2) + Y_1^{-1}(\theta_1,\varphi_1)Y_1^1(\theta_2,\varphi_2)\big]\end{aligned} \tag{21}$$

2. Composition d'un moment cinétique orbital l entier et d'un spin 1/2

Supposons maintenant que l'on ait à composer un moment cinétique orbital ($j_1 = l$ entier) et un spin 1/2 ($j_2 = 1/2$). Ce problème se rencontre par exemple chaque fois que l'on veut étudier le moment cinétique total d'une particule de spin 1/2 telle que l'électron.

L'espace $\mathcal{E}(l, 1/2)$ que nous considérons ici est de dimension $2(2l+1)$. Nous y connaissons la base [2] :

$$\{|l, 1/2\ ;\ m, \varepsilon\rangle\} \quad \text{avec} \quad m = l, l-1, ..., -l \ \text{ et } \ \varepsilon = \pm \tag{22}$$

formée d'états propres des observables $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, L_z et S_z, où $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ sont le moment cinétique orbital et le spin étudiés. Nous voulons construire les vecteurs propres $|J, M\rangle$ de $\mathbf{J}^2$ et J_z, $\mathbf{J}$ étant le moment cinétique total du système :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{23}$$

Remarquons tout d'abord que, si l est nul, la solution du problème est évidente : on vérifie facilement dans ce cas que les vecteurs $|0,\ 1/2;\ 0,\ \varepsilon\rangle$ sont directement vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et J_z avec des valeurs propres telles que $J = 1/2$ et $M = \varepsilon/2$. Par contre, si l n'est pas nul, il y aura deux valeurs possibles pour J :

$$J = l + \frac{1}{2} \quad , \quad l - \frac{1}{2} \tag{24}$$

2-a. Le sous-espace $\mathcal{E}(J = l + 1/2)$

Les $(2l+2)$ vecteurs $|J, M\rangle$ engendrant le sous-espace $\mathcal{E}(J = l+1/2)$ peuvent être obtenus par la méthode générale du Chapitre X. On a tout d'abord :

$$\left|l + \frac{1}{2},\, l + \frac{1}{2}\right\rangle = \left|l,\, \frac{1}{2};\, l,\, +\right\rangle \tag{25}$$

Par action [3] de J_-, on obtient $\left|l + \frac{1}{2},\, l - \frac{1}{2}\right\rangle$:

$$\begin{aligned}
\left|l + \frac{1}{2},\, l - \frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2l+1}} J_- \left|l + \frac{1}{2},\, l + \frac{1}{2}\right\rangle \\
&= \frac{1}{\hbar\sqrt{2l+1}} (L_- + S_-) \left|l,\, \frac{1}{2};\, l,\, +\right\rangle \\
&= \frac{1}{\hbar\sqrt{2l+1}} \left[\hbar\sqrt{2l} \left|l,\, \frac{1}{2};\, l-1,\, +\right\rangle + \hbar \left|l,\, \frac{1}{2};\, l,\, -\right\rangle\right] \\
&= \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \left|l,\, \frac{1}{2};\, l-1,\, +\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left|l,\, \frac{1}{2};\, l,\, -\right\rangle
\end{aligned} \tag{26}$$

2. Si l'on voulait se conformer strictement aux notations du Chapitre X, il faudrait faire figurer $\pm 1/2$, et non ε, dans les kets de base ; mais nous avons convenu, aux Chapitres IV et IX, de désigner par $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les vecteurs propres de S_z dans l'espace des états de spin.

3. Pour trouver facilement les coefficients numériques qui apparaissent dans les formules suivantes, on peut utiliser l'égalité : $j(j+1) - m(m-1) = (j+m)(j-m+1)$.

Appliquons une nouvelle fois J_-. Un calcul analogue donne :

$$\left|l+\frac{1}{2},\, l-\frac{3}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left[\sqrt{2l-1}\left|l,\, \frac{1}{2};\, l-2,\, +\right\rangle \right. \\ \left. +\sqrt{2}\left|l,\, \frac{1}{2};\, l-1,\, -\right\rangle\right] \tag{27}$$

De façon plus générale, le vecteur $|l{+}1/2,\, M\rangle$ sera une combinaison linéaire des deux seuls vecteurs de base associés à M : $|l,\, 1/2;\, M-1/2,\, +\rangle$ et $|l,\, 1/2;\, M+1/2,\, -\rangle$ (bien entendu, M est demi-entier). En comparant les formules (25), (26) et (27), on peut penser que cette combinaison linéaire doit être la suivante :

$$\left|l+\frac{1}{2},\, M\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left[\sqrt{l+M+\frac{1}{2}}\left|l,\, \frac{1}{2};\, M-\frac{1}{2},\, +\right\rangle \right. \\ \left. +\sqrt{l-M+\frac{1}{2}}\left|l,\, \frac{1}{2};\, M+\frac{1}{2},\, -\right\rangle\right] \tag{28}$$

avec :

$$M = l+\frac{1}{2} \;\; , \;\; l-\frac{1}{2} \;\; , \;\; l-\frac{3}{2} \;\; , \;\; ..., -l+\frac{1}{2} \;\; , -\left(l+\frac{1}{2}\right) \tag{29}$$

Un raisonnement par récurrence permet effectivement de le montrer. En effet, l'application de J_- aux deux membres de (28) donne :

$$\begin{aligned} \left|l+\frac{1}{2},\, M-1\right\rangle &= \frac{1}{\hbar\sqrt{\left(l+M+\frac{1}{2}\right)\left(l-M+\frac{3}{2}\right)}} J_- \left|l+\frac{1}{2},\, M\right\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar\sqrt{\left(l+M+\frac{1}{2}\right)\left(l-M+\frac{3}{2}\right)}} \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \times \\ &\times \left[\sqrt{l+M+\frac{1}{2}}\; \hbar\sqrt{\left(l+M-\frac{1}{2}\right)\left(l-M+\frac{3}{2}\right)}\left|\, l,\, \frac{1}{2};\, M-\frac{3}{2},\, +\right\rangle \right. \\ &\quad + \sqrt{l+M+\frac{1}{2}}\; \hbar\left|l,\, \frac{1}{2};\, M-\frac{1}{2},\, -\right\rangle \\ &\quad \left. + \sqrt{l-M+\frac{1}{2}}\; \hbar\sqrt{\left(l+M+\frac{1}{2}\right)\left(l-M+\frac{1}{2}\right)}\left|l,\, \frac{1}{2};\, M-\frac{1}{2},\, -\right\rangle\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left[\sqrt{(l+M-\frac{1}{2}}\left|l,\, \frac{1}{2};\, M-\frac{3}{2},\, +\right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{l-M+\frac{3}{2}}\left|l,\, \frac{1}{2};\, M-\frac{1}{2},\, -\right\rangle\right] \end{aligned} \tag{30}$$

On obtient bien la même expression qu'en (28), M étant changé en $M-1$.

2-b. Le sous-espace $\mathcal{E}(J = l - 1/2)$

Cherchons maintenant l'expression des $2l$ vecteurs $|J,\, M\rangle$ associés à $J = l-1/2$. Celui d'entre eux qui correspond à la valeur maximale $l-1/2$ de M est

une combinaison linéaire normée de $|l, 1/2\ ;\ l-1, +\rangle$ et $|l, 1/2\ ;\ l, -\rangle$, et il doit être orthogonal à $|l+1/2, l-1/2\rangle$ [formule (26)]. En choisissant le coefficient de $|l, 1/2\ ;\ l, -\rangle$ réel et positif (*cf.* note 1), on trouve facilement :

$$\left|l-\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left[\sqrt{2l}\left|l, \frac{1}{2}\ ;\ l, -\right\rangle - \left|l, \frac{1}{2}\ ;\ l-1, +\right\rangle\right] \tag{31}$$

L'opérateur J_- permet d'en déduire successivement tous les autres vecteurs de la famille caractérisée par $J = l - 1/2$. Comme il existe seulement deux vecteurs de base ayant une valeur donnée de M et que $|l-1/2, M\rangle$ est orthogonal à $|l+1/2, M\rangle$, on s'attend d'après (28) à trouver :

$$\left|l-\frac{1}{2}, M\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left[\sqrt{l+M+\frac{1}{2}}\left|l, \frac{1}{2}\ ;\ M+\frac{1}{2}, -\right\rangle - \sqrt{l-M+\frac{1}{2}}\left|l, \frac{1}{2}; M-\frac{1}{2}, +\right\rangle\right] \tag{32}$$

pour :

$$M = l-\frac{1}{2}\ \ ,\ \ l-\frac{3}{2}\ \ ,\ ..., -l+\frac{3}{2}\ \ ,-\left(l-\frac{1}{2}\right) \tag{33}$$

Cette formule peut ici aussi être démontrée par récurrence, le raisonnement étant analogue à celui du § 2-a ci-dessus.

Remarques:

(*i*) Les états $|l, 1/2; m, \varepsilon\rangle$ d'une particule de spin 1/2 peuvent être représentés par des spineurs à deux composantes de la forme :

$$\left[\psi_{l,\,\frac{1}{2};\,m,\,+}\right](\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\ Y_l^m\ (\theta,\varphi)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \tag{34a}$$

$$\left[\psi_{l,\,\frac{1}{2};\,m,\,-}\right](\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\ Y_l^m\ (\theta,\varphi)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{34b}$$

Les calculs précédents montrent alors que les spineurs associés aux états $|J, M\rangle$ s'écrivent :

$$\left[\psi_{l+\frac{1}{2},M}\right](\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}R_{k,l}(r)\begin{pmatrix}\sqrt{l+M+\frac{1}{2}}\ Y_l^{M-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\\ \sqrt{l-M+\frac{1}{2}}\ Y_l^{M+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\end{pmatrix} \tag{35a}$$

$$\left[\psi_{l-\frac{1}{2},M}\right](\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}R_{k,l}(r)\begin{pmatrix}-\sqrt{l-M+\frac{1}{2}}\ Y_l^{M-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\\ \sqrt{l+M+\frac{1}{2}}\ Y_l^{M+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\end{pmatrix} \tag{35b}$$

(*ii*) Dans le cas particulier $l = 1$, les formules (25), (28), (31) et (32) donnent :

$$\begin{aligned}
\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle &= \left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 1, +\right\rangle \\
\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 0, +\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 1, -\right\rangle \\
\left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ -1, +\right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 0, -\right\rangle \\
\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle &= \left|1, \frac{1}{2}\ ;\ -1, -\right\rangle
\end{aligned} \tag{36a}$$

et :

$$\begin{aligned}
\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 1, -\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 0, +\right\rangle \\
\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ 0, -\right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\left|1, \frac{1}{2}\ ;\ -1, +\right\rangle
\end{aligned} \tag{36b}$$

Références et conseils de lecture :

Composition d'un moment cinétique l et d'un moment cinétique $S = 1$: voir "harmoniques sphériques vectorielles" dans les références du Chapitre X.

Complément B_X

Coefficients de Clebsch-Gordan

1 Propriétés générales des coefficients de Clebsch-Gordan 1060

1-a Règles de selection 1060

1-b Relations d'orthogonalité 1061

1-c Relations de récurrence 1062

2 Conventions de phase. Réalité des coefficients de Clebsch-Gordan 1062

2-a Coefficients $\langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2 | J, J \rangle$; phase du ket $|J, J\rangle$. 1063

2-b Autres coefficients de Clebsch-Gordan 1063

3 Quelques relations utiles 1064

3-a Signe de quelques coefficients 1064

3-b Changement de l'ordre de j_1 et j_2 1065

3-c Changement de signe de M, m_1 et m_2 1065

3-d Coefficients $\langle j, j \; ; \; m, -m | \, 0, 0 \rangle$ 1065

Les coefficients de Clebsch-Gordan ont été introduits au Chapitre X [cf. relation (C-66)] : ce sont les coefficients $\langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2 | J, M \rangle$ qui interviennent dans le développement du ket $|J, M\rangle$ sur la base $\{|j_1, \, j_2 \; ; \; m_1, m_2\rangle\}$:

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2 | J, M \rangle \, |j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2\rangle \tag{1}$$

Nous allons, dans ce complément, établir quelques propriétés intéressantes des coefficients de Clebsch-Gordan, dont certaines ont été simplement énoncées au Chapitre X.

On peut remarquer que, pour définir complètement les $\langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2 | J, M \rangle$, la relation (1) n'est pas suffisante : le vecteur normé $|J, M\rangle$ n'est en effet fixé a priori qu'à un facteur de phase près par la donnée des valeurs propres $J(J+1)\hbar^2$ et $M\hbar$ correspondantes, et il faut choisir une convention de phase pour achever de le définir. Dans le Chapitre X, nous avons utilisé l'action des opérateurs J_+ et J_- pour fixer la phase relative des $(2J+1)$ kets $|J, M\rangle$ associés à une même valeur de J. Dans ce complément, nous compléterons ce choix de phase en adoptant une convention pour celle des kets $|J, J\rangle$; ceci nous permettra en particulier de montrer que tous les coefficients de Clebsch-Gordan sont alors réels.

Avant toutefois d'aborder, au § 2, le problème du choix de la phase des $\langle j_1, \, j_2; \, m_1, \, m_2 | J, \, M \rangle$, nous allons étudier au § 1 certaines de leurs propriétés, qui sont parmi les plus utiles en mécanique quantique, et ne dépendent pas de cette convention de phase ; enfin, le § 3 regroupe des relations diverses qui nous serviront dans d'autres compléments.

1. Propriétés générales des coefficients de Clebsch-Gordan

1-a. Règles de selection

Deux importantes règles de sélection, qui découlent immédiatement des résultats du Chapitre X sur la composition des moments cinétiques, ont déjà été données dans ce chapitre [*cf.* relations (C-67a) et (C-67b)]. Nous nous contenterons de les rappeler ici : le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle j_1, j_2 \ ; \ m_1, m_2 | J, M \rangle$ est nécessairement nul si les deux conditions suivantes ne sont pas simultanément réalisées :

$$M = m_1 + m_2 \tag{2}$$

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \tag{3a}$$

L'inégalité (3a) est souvent appelée "règle de sélection du triangle", car elle exprime que l'on peut former un triangle avec trois segments de longueur j_1, j_2 et J (*cf.* Fig. 1). Ces trois nombres y jouent donc un rôle symétrique, et (3a) peut également s'écrire sous la forme :

$$|J - j_1| \leq j_2 \leq J + j_1 \tag{3b}$$

ou encore :

$$|J - j_2| \leq j_1 \leq J + j_2 \tag{3c}$$

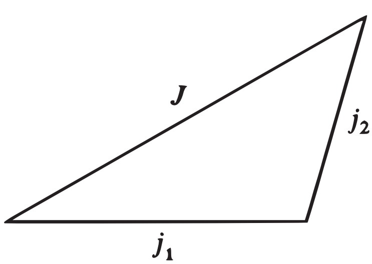


FIGURE *1 – La règle de sélection du triangle indique que le coefficient $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M \rangle$ ne peut être différent de zéro que s'il est possible de former un triangle avec trois segments de longueurs j_1, j_2, J.*

D'autre part, les propriétés générales du moment cinétique entraînent que le ket $|J, M\rangle$, et donc le coefficient $\langle j_1, j_2 \ ; \ m_1, m_2 | J, M \rangle$, n'existent que si M prend l'une des valeurs :

$$M = J \ , \ J - 1 \ , \ J - 2 \ , \ ..., -J \tag{4a}$$

De même, il est nécessaire que :

$$m_1 = j_1 \ , \ j_1 - 1 \ , \ , ..., -j_1 \tag{4b}$$

$$m_2 = j_2 \ , \ j_2 - 1 \ , \ , ..., -j_2 \tag{4c}$$

Dans le cas contraire, les coefficients de Clebsch-Gordan ne sont pas définis. Cependant, pour la suite, il nous sera commode de considérer qu'ils existent quels que soient m_1, m_2 et M, mais qu'ils sont nuls si l'une au moins des conditions (4) n'est pas réalisée ; ces dernières apparaissent alors comme de nouvelles règles de sélection sur les coefficients de Clebsch-Gordan.

1-b. Relations d'orthogonalité

En insérant la relation de fermeture [1] :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1, j_2 \; ; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2| = 1 \tag{5}$$

dans la relation d'orthogonalité des kets $|J, M\rangle$:

$$\langle J, M|J', M'\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'} \tag{6}$$

on obtient :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle J, M|j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2|J', M'\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'} \tag{7a}$$

Nous verrons plus loin [*cf.* relation (18b)] que les coefficients de Clebsch-Gordan sont réels, ce qui permet d'écrire cette égalité sous la forme :

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2|J, M\rangle \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2|J', M'\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'} \tag{7b}$$

Nous obtenons ainsi une première "relation d'orthogonalité" entre les coefficients de Clebsch-Gordan. On peut d'ailleurs noter que la sommation qui y figure porte, en fait, sur un seul indice ; en effet, pour que les coefficients du premier membre ne soient pas nuls, m_1 et m_2 doivent nécessairement être reliés par l'égalité (2).

De même, insérons la relation de fermeture :

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{J} |J, M\rangle \langle J, M| = 1 \tag{8}$$

dans la relation d'orthogonalité des kets $|j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2\rangle$; il vient :

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{J} \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2|J, M\rangle \langle J, M|j_1, j_2 \; ; \; m'_1, m'_2\rangle = \delta_{m_1 m'_1}\delta_{m_2 m'_2} \tag{9a}$$

c'est-à-dire, compte tenu de la relation (18b) ci-dessous :

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^{J} \langle j_1, j_2 \; ; \; m_1, m_2|J, M\rangle \langle j_1, j_2 \; ; \; m'_1, m'_2|J, M\rangle = \delta_{m_1 m'_1}\delta_{m_2 m'_2} \tag{9b}$$

Cette fois encore, la sommation porte en fait sur un seul indice, car on doit avoir $M = m_1 + m_2$, de sorte que la sommation sur M se réduit à un seul terme.

1. Cette relation de fermeture est valable pour un sous-espace $\mathcal{E}(k_1, k_2 \; ; \; j_1, j_2)$ donné (*cf.* Chap. X, § C-2).

1-c. Relations de récurrence

Dans ce paragraphe, nous allons utiliser le fait que les kets $|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle$ forment une base standard, ce qui entraîne

$$\begin{aligned} J_{1\pm}|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle &= \hbar\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)}|j_1, j_2\ ;\ m_1 \pm 1, m_2\rangle \\ J_{2\pm}|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle &= \hbar\sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)}|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 \pm 1\rangle \end{aligned} \tag{10}$$

De même, les kets $|J,\ M\rangle$ satisfont par construction à :

$$J_\pm|J, M\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}|J, M \pm 1\rangle \tag{11}$$

Appliquons donc l'opérateur J_- à l'égalité (1) ; comme $J_- = J_{1-} + J_{2-}$, on obtient (si $M > -J$) :

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - M(M-1)}|J, M-1\rangle = \sum_{m_1'=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2'=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2\ ;\ m_1', m_2'|J, M\rangle \\ \times \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1'(m_1'-1)}\,|j_1, j_2\ ;\ m_1'-1, m_2'\rangle \right. \\ \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2'(m_2'-1)}\,|j_1, j_2\ ;\ m_1', m_2'-1\rangle\right] \end{aligned} \tag{12}$$

Multiplions cette égalité par le bra $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|$; il vient alors :

$$\begin{aligned} &\sqrt{J(J+1) - M(M-1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M-1\rangle \\ &\qquad = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1+1, m_2|J, M\rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2+1|J, M\rangle \end{aligned} \tag{13}$$

Si la valeur de M est égale à $-J$, on a $J_-|J, -J\rangle = 0$, et l'égalité (13) reste valable si l'on utilise la convention, donnée au § 1-b précédent, suivant laquelle $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1+1, m_2|J, M\rangle$ est nul si $|M| > J$.

De façon analogue, l'application de l'opérateur $J_+ = J_{1+} + J_{2+}$ à l'égalité (1) conduit à :

$$\begin{aligned} &\sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M+1\rangle \\ &\qquad = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1-1, m_2|J, M\rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2-1|J, M\rangle \end{aligned} \tag{14}$$

(le premier membre de cette relation étant nul si $M = J$) ; (13) et (14) sont des relations de récurrence entre les coefficients de Clebsch-Gordan.

2. Conventions de phase. Réalité des coefficients de Clebsch-Gordan

Comme nous l'avons vu plus haut, les relations (12) fixent les phases relatives des kets $|J,\ M\rangle$ associés à une même valeur de J ; pour compléter la définition des coefficients de Clebsch-Gordan qui interviennent dans (1), il suffit donc de choisir la phase des divers kets $|J,\ J\rangle$. Dans ce but, commençons par étudier quelques propriétés des coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, J\rangle$.

2-a. Coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, J\rangle$; phase du ket $|J, J\rangle$

Dans le coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 - 1 | J, J\rangle$, la valeur maximale de m_1 est $m_1 = j_1$; d'après la règle de sélection (2), m_2 vaut alors $J - j_1$ [dont le module est bien inférieur à j_2 d'après (3b)]. Lorsque m_1 décroît par sauts d'une unité à partir de cette valeur maximale j_1, m_2 croît, jusqu'à sa valeur maximale $m_2 = j_2$ [m_1 vaut alors $J - j_2$ qui, en module, est bien inférieur à j_1 d'après (3c)]. A priori, il peut donc exister $(j_1 + j_2 - J + 1)$ coefficients de Clebsch-Gordan $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, J\rangle$ non nuls ; nous allons montrer qu'effectivement aucun d'entre eux n'est jamais nul.

Faisons en effet $M = J$ dans (14) ; il vient :

$$\langle j_1, j_2\ ;\ m_1 - 1, m_2 | J, J\rangle = -\sqrt{\frac{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 - 1 | J, J\rangle \tag{15}$$

Le radical du second membre de cette égalité n'est jamais nul, ni infini, tant que les coefficients de Clebsch-Gordan qui y figurent satisfont aux règles (4b) et (4c). La relation (15) montre donc que, si $\langle j_1, j_2\ ;\ j_1, J - j_1 | J, J\rangle$ était égal à zéro, le coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ j_1 - 1, J - j_1 + 1 | J, J\rangle$ le serait aussi, de même que de proche en proche tous les coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, J - m_1 | J, J\rangle$. Or ceci est impossible, puisque le ket $|J, J\rangle$, qui est normé, ne peut être nul. Donc, tous les coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, J - m_1 | J, J\rangle$ (avec $j_1 \geq m_1 \geq J - j_2$ sont différents de zéro.

En particulier, le coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ j_1, J - j_1 | J, J\rangle$, où m_1 prend sa valeur maximale, n'est pas nul. Pour fixer la phase du ket $|J, J\rangle$, nous imposerons à ce coefficient de satisfaire à la condition :

$$\langle j_1, j_2\ ;\ j_1, J - j_1 | J, J\rangle \qquad \text{réel et positif} \tag{16}$$

La relation (15) entraîne alors par récurrence que tous les coefficients de Clebsch-Gordan $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, J - m_1 | J, J\rangle$ sont réels, leur signe étant $(-1)^{j_1 - m_1}$.

Remarque:

La convention de phase que nous avons prise pour le ket $|J, J\rangle$ fait jouer un rôle dissymétrique aux deux moments cinétiques $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$. Elle dépend en fait de l'ordre dans lequel sont rangés les nombres quantiques j_1 et j_2 dans les coefficients de Clebsch-Gordan : si l'on permute j_1 et j_2, la phase du ket $|J, J\rangle$ sera fixée par la condition :

$$\langle j_2, j_1\ ;\ j_2, J - j_2 | J, J\rangle \qquad \text{réel et positif} \tag{17}$$

qui n'est a priori pas équivalente à (16) [les phases des kets $|J, J\rangle$ définis par (16) et (17) peuvent être différentes]. Nous reviendrons sur ce point au § 3-b.

2-b. Autres coefficients de Clebsch-Gordan

La relation (13) permet d'exprimer, en fonction des $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, J\rangle$, tous les coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, J - 1\rangle$, puis les coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, J - 2\rangle$, etc. Cette relation, où n'intervient aucun nombre imaginaire, entraîne que tous les coefficients de Clebsch-Gordan sont réels :

$$\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, M\rangle^* = \langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2 | J, M\rangle \tag{18a}$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle = \langle J, M|j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle \tag{18b}$$

En revanche, le signe des $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle$ n'obéit à aucune règle simple pour $M \neq J$.

3. Quelques relations utiles

Dans cette partie, nous donnons quelques relations utiles, qui complètent celles du § 1. Pour les établir, nous commencerons par étudier le signe d'un certain nombre de coefficients de Clebsch-Gordan particuliers.

3-a. Signe de quelques coefficients

α. Coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|j_1 + j_2, M\rangle$

La convention (16) impose au coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ j_1, j_2|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ d'être réel et positif ; il vaut d'ailleurs 1 (*cf.* Chap. X, § C-4-b-α). En faisant $M = J = j_1 + j_2$ dans (13), on voit alors que les coefficients $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ sont positifs ; par récurrence, on établit ensuite aisément que :

$$\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|j_1 + j_2, M\rangle \geq 0 \tag{19}$$

β. Coefficients où m_1 *a sa valeur maximale*

Considérons le coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle$. A priori, la valeur maximale de m_1 est $m_1 = j_1$; cependant, on a alors $m_2 = M - j_1$, ce qui n'est possible, d'après (4c), que si $M - j_1 \geq -j_2$, c'est-à-dire :

$$M \geq j_1 - j_2 \tag{20}$$

Si au contraire :

$$M \leq j_1 - j_2 \tag{21}$$

la valeur maximale de m_1 correspond à la valeur minimale de $m_2 (m_2 = -j_2)$, et vaut donc $m_1 = M + j_2$.

Montrons que tous les coefficients de Clebsch-Gordan pour lesquels m_1 a sa valeur maximale sont non nuls et positifs. Pour cela, faisons $m_1 = j_1$ dans (13) ; il vient :

$$\begin{aligned}\sqrt{J(J+1) - M(M-1)}\,&\langle j_1, j_2\ ;\ j_1, m_2|J, M-1\rangle \\ &= \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)}\,\langle j_1, j_2\ ;\ j_1, m_2+1|J, M\rangle\end{aligned} \tag{22}$$

Compte tenu de cette égalité, un raisonnement par récurrence à partir de la relation (16) montre que tous les coefficients $\langle j_1,\ j_2;\ j_1,\ M - j_1|J,\ M\rangle$ sont positifs [et non nuls si M satisfait (20)]. De façon analogue, en faisant $m_2 = -j_2$ dans (14), on établirait que tous les $\langle j_1,\ j_2;\ M + j_2, -j_2|J,\ M\rangle$ sont positifs [si M satisfait (21)].

γ. *Coefficients* $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, J\rangle$ *et* $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, -J\rangle$

Nous avons vu au § 2-a que le signe de $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, J\rangle$ est $(-1)^{j_1-m_1}$. En particulier :

$$\text{le signe de } \langle j_1, j_2\ ;\ J-j_2, j_2|J, J\rangle \text{ est } (-1)^{j_1+j_2-J} \tag{23}$$

Pour connaître le signe de $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, -J\rangle$, on peut faire $M = -J$ dans (13), dont le premier membre s'annule alors ; on voit donc que le signe du coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, -J\rangle$ change chaque fois que m_1 (ou m_2) varie de ± 1. Comme, d'après le § β précédent, le coefficient $\langle j_1, j_2\ ;\ j_2-J, -j_2|J, -J\rangle$ est positif, il s'ensuit que le signe de $\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, -J\rangle$ est $(-1)^{m_2+j_2}$, et qu'en particulier :

$$\text{le signe de } \langle j_1, j_2\ ; -j_1, -J+j_1|J, -J\rangle \text{ est } (-1)^{j_1+j_2-J} \tag{24}$$

3-b. Changement de l'ordre de j_1 et j_2

Avec les conventions que nous avons prises, la phase du ket $|J,\ J\rangle$ dépend de l'ordre dans lequel sont rangés les deux moments cinétiques j_1 et j_2 dans les coefficients de Clebsch-Gordan (*cf.* remarque du § 2-a). S'ils sont pris dans l'ordre j_1, j_2, la composante de $|J,\ J\rangle$ sur $|j_1, j_2\ ;\ j_1, J-j_1\rangle$ est positive, ce qui entraîne que celle sur $|j_1, j_2\ ; J-j_2, j_2\rangle$ a pour signe $(-1)^{j_1+j_2-J}$, comme l'indique (23). Par contre, si l'on choisit l'ordre j_2, j_1, l'égalité (17) montre que cette dernière composante est positive. Donc, si l'on intervertit j_1 et j_2, le ket $|J, J\rangle$ est multiplié par $(-1)^{j_1+j_2-J}$. Il en est de même des kets $|J, M\rangle$, qui sont construits à partir de $|J, J\rangle$ par action de J_-, d'une façon où l'ordre de j_1 et j_2 ne joue aucun rôle. Pour finir, l'interversion de j_1 et j_2 conduit à l'égalité :

$$\langle j_2, j_1\ ;\ m_2, m_1|J, M\rangle = (-1)^{j_1+j_2-J}\,\langle j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle \tag{25}$$

3-c. Changement de signe de M, m_1 et m_2

Dans le Chapitre X et dans ce complément, nous avons construit tous les kets $|J,\ M\rangle$ (et donc les coefficients de Clebsch-Gordan) à partir des kets $|J,\ J\rangle$, en leur appliquant l'opérateur J_-. On peut prendre un point de vue opposé, et partir des kets $|J, -J\rangle$ sur lesquels on fait agir l'opérateur J_+. Les raisonnements auxquels on est alors conduit sont exactement les mêmes, et on trouve pour les kets $|J, -M\rangle$ les mêmes coefficients de développement sur les kets $|j_1,\ j_2;\ -m_1, -m_2\rangle$ que ceux de $|J, M\rangle$ sur les $|j_1,\ j_2;\ m_1,\ m_2\rangle$. Les seules différences qui peuvent apparaître sont liées aux conventions de phase pour les kets $|J,\ M\rangle$, puisque l'analogue de (16) est alors que $\langle j_1,\ j_2;\ -j_1, -J+j_1|J, -J\rangle$ soit réel et positif. Or, d'après (24), le signe de ce coefficient est en réalité $(-1)^{j_1+j_2-J}$. Par conséquent :

$$\langle j_1,\ j_2\ ;\ -m_1, -m_2|J, -M\rangle = (-1)^{j_1+j_2-J}\,\langle j_1,\ j_2\ ;\ m_1,\ m_2|J, M\rangle \tag{26}$$

En particulier, si l'on fait $m_1 = m_2 = 0$, on voit que le coefficient $\langle j_1,\ j_2;\ 0, 0|J, 0\rangle$ est nul lorsque $j_1 + j_2 - J$ est un nombre impair.

3-d. Coefficients $\langle j, j\ ;\ m, -m|\ 0, 0\rangle$

D'après (3a), J ne peut être nul que si j_1 et j_2 sont égaux. Portons donc les valeurs $j_1 = j_2 = j$, $m_1 = m$, $m_2 = -m-1$ et $J = M = 0$ dans (13) ; il vient :

$$\langle j, j\ ;\ m+1, -(m+1)|0, 0\rangle = -\,\langle j, j\ ;\ m, -m|0, 0\rangle \tag{27}$$

Tous les coefficients $\langle j, j \;;\; m, -m|0, 0\rangle$ sont donc égaux en module ; leur signe change chaque fois que m varie de un et, comme $\langle j, j \;;\; j, -j|0, 0\rangle$ est positif, il est donné par $(-1)^{j-m}$. Compte tenu de la relation d'orthogonalité (7b) qui indique que :

$$\sum_{m=-j}^{j} \langle j, j \;;\; m, -m|0, 0\rangle^2 = 1 \tag{28}$$

il vient :

$$\langle j, j \;;\; m, -m|0, 0\rangle = \frac{(-1)^{j-m}}{\sqrt{2j+1}} \tag{29}$$

Références et conseils de lecture :

Messiah (1.17), app. C ; Rose (2.19), Chap. III et App. I ; Edmonds (2.21), Chap. 3 ; Sobel'man (11.12), Chap. 4, § 13.

Tables de coefficients de Clebsch Gordan : Condon et Shortley (11.13), Chap. III, § 14 ; Bacry (10.34), App. C.

Tables de coefficients 3j et 6j : Edmonds (2.21), Table 2 ; Rotenberg et al. (10.48).

Complément C_X

Composition des harmoniques sphériques

1 **Fonctions $\Phi_J^M(\Omega_1;\Omega_2)$** **1067**
2 **Fonctions $\mathbf{F}_l^m(\Omega)$** **1068**
3 **Décomposition d'un produit d'harmoniques sphériques ; intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques** **1070**

Dans ce complément, nous utilisons les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan pour établir des égalités qui nous seront utiles par la suite, notamment dans les Compléments E_X et A_{XIII} : les relations de composition des harmoniques sphériques. Dans ce but, nous commençons par introduire et étudier des fonctions de deux ensembles d'angles polaires Ω_1 et Ω_2, les $\Phi_J^M(\Omega_1;\Omega_2)$.

1. Fonctions $\Phi_J^M(\Omega_1;\Omega_2)$

Considérons deux particules (1) et (2), d'espaces des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}^1$ et $\mathcal{E}_\mathbf{r}^2$, de moments cinétiques orbitaux $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$. On rapporte l'espace $\mathcal{E}_\mathbf{r}^1$ à une base standard $\{|\varphi_{k_1,l_1,m_1}\rangle\}$, dont les kets ont pour fonctions d'onde :

$$\varphi_{k_1,l_1,m_1}(\mathbf{r}_1) = R_{k_1,l_1}(r_1) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) \tag{1}$$

(Ω_1 désigne l'ensemble des angles polaires $\{\theta_1,\varphi_1\}$ de la première particule). De même, on rapporte $\mathcal{E}_\mathbf{r}^2$ à une base standard $\{|\varphi_{k_2,l_2,m_2}\rangle\}$. Dans toute la suite, nous restreindrons les états des deux particules à des sous-espaces $\mathcal{E}(k_1,l_1)$ et $\mathcal{E}(k_2,l_2)$, où k_1, l_1, k_2 et l_2 sont fixés, et les fonctions radiales $R_{k_1,l_1}(r_1)$ et $R_{k_2,l_2}(r_2)$ ne joueront aucun rôle.

Le moment cinétique du système global (1) + (2) est :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{2}$$

D'après les résultats du Chapitre X, on peut construire une base de $\mathcal{E}(k_1,l_1) \otimes \mathcal{E}(k_2,l_2)$ formée de vecteurs propres $|\Phi_J^M\rangle$ communs à $\mathbf{J}^2$ [valeur propre $J(J+1)\hbar^2$] et J_z (valeur propre $M\hbar$) ; ces vecteurs sont de la forme :

$$|\Phi_J^M\rangle = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \langle l_1,l_2\ ;\ m_1,m_2|J,M\rangle\, |\varphi_{k_1,l_1,m_1}(1)\rangle \otimes |\varphi_{k_2,l_2,m_2}(2)\rangle \tag{3a}$$

le changement de base inverse étant donné par :

$$|\varphi_{k_1,l_1,m_1}(1)\rangle \otimes |\varphi_{k_2,l_2,m_2}(2)\rangle = \sum_{J=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-J}^{J} \langle l_1,l_2\ ;\ m_1,m_2|J,M\rangle\, |\Phi_J^M\rangle \tag{3b}$$

L'égalité (3a) montre que la dépendance angulaire des états $|\Phi_J^M\rangle$ est décrite par les fonctions :

$$\Phi_J^M(\Omega_1;\Omega_2) = \sum_{m_1}\sum_{m_2} \langle l_1,l_2\ ;\ m_1,m_2|J,M\rangle\, Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_2) \tag{4a}$$

De même, l'égalité (3b) entraîne que :

$$Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1)Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_2) = \sum_{J=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-J}^{J} \langle l_1, l_2\ ;\ m_1, m_2|J, M\rangle\, \Phi_J^M(\Omega_1;\Omega_2) \tag{4b}$$

Aux observables $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$ correspondent, pour les fonctions d'onde, des opérateurs différentiels portant sur les variables $\Omega_1 = \{\theta_1, \varphi_1\}$ et $\Omega_2 = \{\theta_2, \varphi_2\}$; en particulier :

$$L_{1z} \Rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi_1} \tag{5a}$$

$$L_{2z} \Rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi_2} \tag{5b}$$

Comme, par construction, le ket $|\Phi_J^M\rangle$ est vecteur propre de $J_z = L_{1z} + L_{2z}$ on peut écrire :

$$\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi_1} + \frac{\partial}{\partial\varphi_2}\right)\Phi_J^M(\theta_1,\varphi_1;\theta_2,\varphi_2) = M\hbar\,\Phi_J^M(\theta_1,\varphi_1;\theta_2,\varphi_2) \tag{6}$$

De même, on a :

$$J_\pm|\Phi_J^M\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}\,\left|\Phi_J^{M\pm1}\right\rangle \tag{7}$$

ce qui entraîne, compte tenu des formules (D-6) du Chapitre VI :

$$\begin{aligned}&\Bigg\{\mathrm{e}^{\pm i\varphi_1}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta_1} + i\,\mathrm{cotg}\,\theta_1\frac{\partial}{\partial\varphi_1}\right]\\ &\qquad + \mathrm{e}^{\pm i\varphi_2}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta_2} + i\,\mathrm{cotg}\,\theta_2\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\right]\Bigg\}\Phi_J^M(\theta_1,\varphi_1;\theta_2,\varphi_2)\\ &\qquad = \sqrt{J(J+1) - M(M\pm1)}\Phi_J^{M\pm1}(\theta_1,\varphi_1;\theta_2,\varphi_2)\end{aligned} \tag{8}$$

2. Fonctions $\mathbf{F}_l^m(\Omega)$

Introduisons maintenant la fonction F_l^m définie par :

$$F_l^m(\theta,\varphi) \equiv F_l^m(\Omega) = \Phi_{J=l}^{M=m}(\Omega_1 = \Omega\ ;\ \Omega_2 = \Omega) \tag{9}$$

F_l^m est fonction d'un seul couple d'angles polaires $\Omega = \{\theta, \varphi\}$, et peut donc caractériser la dépendance angulaire d'une fonction d'onde associée à une seule particule, d'espace des états $\mathscr{E}_\mathbf{r}$ et de moment cinétique $\mathbf{L}$. En fait, nous allons voir que F_l^m n'est pas une nouvelle fonction, mais qu'elle est simplement proportionnelle à l'harmonique sphérique Y_l^m.

Pour établir ce résultat, nous allons montrer que F_l^m est fonction propre de $\mathbf{L}^2$ et L_z avec les valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. Commençons donc par calculer l'action de L_z sur F_l^m. D'après (9), F_l^m dépend de θ et φ par l'intermédiaire de $\Omega_1 = \{\theta_1, \varphi_1\}$ et $\Omega_2 = \{\theta_2, \varphi_2\}$, qui sont tous deux pris égaux à Ω ; si l'on applique

le théorème de dérivation des fonctions de fonctions, il vient :

$$L_z F_l^m(\theta,\varphi) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}F_l^m(\theta,\varphi)$$
$$= \frac{\hbar}{i}\left\{\left[\frac{\partial}{\partial\varphi_1}+\frac{\partial}{\partial\varphi_2}\right]\Phi_{J=l}^{M=m}(\Omega_1;\,\Omega_2)\right\}_{\Omega_1=\Omega_2=\Omega} \tag{10}$$

L'égalité (6) donne alors :

$$L_z F_l^m(\theta,\varphi) = m\hbar\, F_l^m(\theta,\varphi) \tag{11}$$

ce qui établit une partie du résultat annoncé. Pour calculer l'action de $\mathbf{L}^2$ sur F_l^m, utilisons le fait que :

$$\mathbf{L}^2 = \frac{1}{2}\left(L_+L_- + L_-L_+\right) + L_z^2 \tag{12}$$

Or, grâce à un raisonnement analogue à celui qui a permis d'écrire (10) et (11), la relation (8) conduit à :

$$L_\pm F_l^m(\theta,\varphi) = \hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}F_l^{m\pm1}(\theta,\varphi) \tag{13}$$

Compte tenu de cette égalité, (12) donne alors :

$$\mathbf{L}^2 F_l^m(\theta,\varphi) = \frac{\hbar^2}{2}\left\{[l(l+1)-m(m-1)]+[l(l+1)-m(m+1)]+2m^2\right\}F_l^m(\theta,\varphi)$$
$$= l(l+1)\hbar^2\, F_l^m(\theta,\varphi) \tag{14}$$

F_l^m qui, d'après (11), est fonction propre de L_z avec la valeur propre $m\hbar$, est donc également fonction propre de $\mathbf{L}^2$ avec la valeur propre $l(l+1)\hbar^2$. Comme $\mathbf{L}^2$ et L_z forment un E.C.O.C. dans l'espace des fonctions de θ et φ seuls, F_l^m est nécessairement proportionnelle à l'harmonique sphérique Y_l^m. La relation (13) permet de montrer facilement que le coefficient de proportionnalité ne dépend pas de m, et l'on a pour finir :

$$F_l^m(\theta,\varphi) = \lambda(l)\; Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{15}$$

Il nous reste maintenant à calculer ce coefficient de proportionnalité $\lambda(l)$. Pour cela, nous allons choisir une direction particulière de l'espace, la direction Oz ($\theta = 0$, φ indéterminé). Dans cette direction, toutes les harmoniques sphériques Y_l^m sont nulles [1], sauf celles qui correspondent à $m = 0$. Lorsque $m = 0$, l'harmonique sphérique $Y_l^m(\theta=0,\varphi)$ est donnée par [*cf.* Complément A_{VI}, égalités (57) et (60)] :

$$Y_l^0(\theta=0,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \tag{16}$$

En reportant ces résultats dans (4a) et (9), on trouve :

$$F_l^{m=0}(\theta=0,\varphi) = \langle l_1, l_2\;;\;0,0|l,0\rangle\,\frac{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}}{4\pi} \tag{17}$$

1. Y_l^m étant proportionnelle à $e^{im\varphi}$, cette nullité est indispensable pour que la valeur de Y_l^m dans la direction Oz soit définie de manière unique ; il suffit, pour s'en convaincre, de faire $\theta = 0$ dans les formules (66), (67) et (69) du Complément A_{VI}.

D'autre part, d'après (15) et (16) :

$$F_l^{m=0}(\theta = 0, \varphi) = \lambda(l)\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \tag{18}$$

On a donc :

$$\lambda(l) = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}}\,\langle l_1, l_2\ ;\ 0,\, 0|l, 0\rangle \tag{19}$$

3. Décomposition d'un produit d'harmoniques sphériques ; intégrale d'un produit de trois harmoniques sphériques

Compte tenu de (9), (15) et (19), les égalités (4a) et (4b) entraînent que :

$$Y_l^m(\Omega) = \left[\sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}}\,\langle l_1, l_2\ ;\ 0, 0|l, 0\rangle\right]^{-1} \times \sum_{m_1}\sum_{m_2}\langle l_1, l_2\ ;\ m_1, m_2|l, m\rangle\, Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) \tag{20}$$

et :

$$Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2}\ \sum_{m=-l}^{l}\sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}}\,\langle l_1, l_2\ ;\ 0, 0|l, 0\rangle \times \langle l_1, l_2\ ;\ m_1, m_2|l, m\rangle\, Y_l^m(\Omega) \tag{21}$$

Cette dernière égalité (où la sommation sur m est en réalité inutile, puisque les seuls termes non nuls vérifient nécessairement $m = m_1 + m_2$) est appelée *relation de composition des harmoniques sphériques*[2]. D'après la formule (26) du Complément B_X, le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle l_1, l_2\ ;\ 0, 0|l, 0\rangle$ qui y figure n'est différent de zéro que si $l_1 + l_2 - l$ est pair ; le produit $Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)Y_{l_2}^{m_2}(\Omega)$ ne se décompose donc que sur les harmoniques sphériques d'ordres :

$$l = l_1 + l_2 \quad , \quad l_1 + l_2 - 2 \quad , \quad l_1 + l_2 - 4 \ \ , \ldots, \ |l_1 - l_2| \tag{22}$$

Dans (21), la parité $(-1)^l$ de tous les termes du développement du second membre est alors bien égale à celle, $(-1)^{l_1+l_2}$, du produit qui constitue le premier membre.

On peut utiliser la relation de composition des harmoniques sphériques pour calculer l'intégrale :

$$I = \int Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)\, Y_{l_2}^{m_2}(\Omega)\, Y_{l_3}^{m_3}(\Omega)\, \mathrm{d}\Omega \tag{23}$$

En reportant (21) dans (23), on fait en effet apparaître des expressions du type :

$$K(l, m\ ;\ l_3, m_3) = \int Y_l^m(\Omega)\, Y_{l_3}^{m_3}(\Omega)\, \mathrm{d}\Omega \tag{24}$$

2. Dans le cas particulier où $l_2 = 1$, $m_2 = 0[Y_1^0(\theta, \varphi) \propto \cos\theta]$, elle permet de retrouver la formule (35) du Complément A_{VI}.

qui, compte tenu des relations de conjugaison complexe des harmoniques sphériques et de leurs relations d'orthogonalité [*cf.* Complément A_{VI}, égalités (55) et (45)], sont égales à :

$$K(l, m\ ; l_3, m_3) = (-1)^m \delta_{ll_3}\, \delta_{m,-m_3} \tag{25}$$

La valeur de I est donc :

$$\begin{aligned}\int Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega)\, Y_{l_3}^{m_3}(\Omega)\, \mathrm{d}\Omega = (-1)^{m_3} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \\ \times \langle l_1, l_2\ ;\ 0,\, 0|l_3, 0\rangle\, \langle l_1, l_2\ ;\ m_1, m_2|l_3, -m_3\rangle\end{aligned} \tag{26}$$

Cette intégrale n'est par suite différente de zéro que si :

(*i*) $m_1+m_2+m_3 = 0$ (ce qui était directement prévisible, puisque l'intégrale en φ dans (23) est $\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{e}^{i(m_1+m_2+m_3)\varphi} = \delta_{0,m_1+m_2+m_3}$).

(*ii*) on peut former un triangle avec trois segments de longueur l_1, l_2 et l_3.

(*iii*) $l_1+l_2-l_3$ est pair (ce qui est nécessaire pour que $\langle l_1, l_2\ ;\ 0, 0|l_3, 0\rangle$ ne soit pas nul), c'est-à-dire si le produit des trois harmoniques sphériques $Y_{l_1}^{m_1}$, $Y_{l_2}^{m_2}$ et $Y_{l_3}^{m_3}$ est une fonction paire (condition évidemment indispensable pour que son intégrale sur toutes les directions de l'espace ne soit pas nulle).

La relation (26) traduit en fait, dans le cas particulier des harmoniques sphériques, un théorème plus général, dit théorème de Wigner-Eckart (*cf.* Complément D_X).

Complément D_X

Opérateurs vectoriels : Théorème de Wigner-Eckart

1 Définition des opérateurs vectoriels ; exemples 1074

2 Théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels 1075

- 2-a Eléments de matrice non nuls de V dans une base standard 1075
- 2-b Proportionnalité entre éléments de matrice de J et V à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ 1076
- 2-c Calcul de la constante de proportionnalité ; théorème de projection 1079

3 Application : calcul du facteur de Landé g_J d'un niveau atomique 1080

- 3-a Dégénérescence de rotation ; multiplets 1081
- 3-b Levée de la dégénérescence par un champ magnétique ; diagramme énergétique 1081

Dans le Complément B_{VI} (*cf.* § 5-b), nous avons défini la notion d'opérateur scalaire : c'est un opérateur A qui commute avec le moment cinétique $\mathbf{J}$ du système étudié. Une importante propriété de ces opérateurs a ensuite été donnée (*cf.* § 6-c-β de ce complément) : dans une base standard $\{|k,j,m\rangle\}$, les éléments de matrice non nuls $\langle k,j,m|A|k',j',m'\rangle$ d'un opérateur scalaire satisfont nécessairement les conditions $j=j'$ et $m=m'$; de plus, ces éléments ne dépendent pas [1] de m, ce qui permet d'écrire :

$$\langle k,j,m|A|k',j',m'\rangle = a_j(k,k')\ \delta_{jj'}\ \delta_{mm'} \tag{1}$$

En particulier, si l'on fixe les valeurs de k et de j, ce qui revient à considérer la “restriction” de A (*cf.* Complément B_{II}, § 3) au sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ engendré par les $(2j{+}1)$ kets $|k,j,m\rangle$ $(m=-j,-j{+}1,...,+j)$, on obtient une matrice $(2j{+}1)\times(2j{+}1)$ très simple : elle est diagonale et tous ses éléments sont égaux.

Considérons maintenant un autre opérateur scalaire B ; la matrice qui lui correspond dans le sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ possède la même propriété : elle est proportionnelle à la matrice unité. Donc, la matrice correspondant à B s'obtient facilement à partir de celle associée à A : il suffit de multiplier tous les éléments (diagonaux) par une même constante. On voit donc que les restrictions de deux opérateurs scalaires A et B à un sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ sont toujours proportionnelles ; en désignant par $P(k,j)$ le projecteur sur le sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$, on peut écrire ce résultat sous la forme [2] :

$$P(k,j)\,B\,P(k,j) = \lambda(k,j)\,P(k,j)\,A\,P(k,j) \tag{2}$$

1. La démonstration de ces propriétés a été ébauchée dans le Complément B_{VI}. Nous reviendrons sur ce point dans le présent complément (§ 3-a) en étudiant les éléments de matrice d'un hamiltonien scalaire.

2. Pour des opérateurs A et B donnés, le coefficient de proportionnalité dépend en général du sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ choisi ; c'est pourquoi nous écrivons $\lambda(k,j)$.

Le but de ce complément est d'étudier un autre type d'opérateurs qui jouissent de propriétés analogues à celles qui viennent d'être rappelées : les opérateurs vectoriels. Nous allons voir que, si $\mathbf{V}$ et $\mathbf{V}'$ sont vectoriels, leurs éléments de matrice obéissent également à des règles de sélection, que nous établirons ; de plus, nous montrerons que les restrictions de $\mathbf{V}$ et $\mathbf{V}'$ à $\mathcal{E}(k,j)$ sont toujours proportionnelles :

$$P(k,j)\,\mathbf{V}'\,P(k,j) = \mu(k,j)\,P(k,j)\,\mathbf{V}\,P(k,j) \tag{3}$$

Ces résultats constituent le théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels.

Remarque:

En réalité, le théorème de Wigner-Eckart est beaucoup plus général. Par exemple, il permet d'obtenir des règles de sélection pour les éléments de matrice de $\mathbf{V}$ entre deux kets appartenant à deux sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ et $\mathcal{E}(k',j')$ différents, ou encore de relier ces éléments aux éléments correspondants de $\mathbf{V}'$. On peut également appliquer le théorème de Wigner-Eckart à toute une classe d'opérateurs dont les scalaires ou les vecteurs ne constituent que des cas particuliers : les opérateurs tensoriels irréductibles (*cf.* exercice 8 du Complément G_X) ; cependant, leur étude sort du cadre de cet exposé.

1. Définition des opérateurs vectoriels ; exemples

Dans le § 5-c du Complément B_{VI}, nous avons montré qu'une observable $\mathbf{V}$ est vectorielle si ses trois composantes V_x, V_y, et V_z sur un trièdre orthonormé $Oxyz$ satisfont les relations de commutation suivantes :

$$[J_x, V_x] = 0 \tag{4a}$$

$$[J_x, V_y] = i\hbar V_z \tag{4b}$$

$$[J_x, V_z] = -i\hbar V_y \tag{4c}$$

ainsi que celles qui s'en déduisent par permutation circulaire des indices x, y et z. Pour fixer les idées, donnons quelques exemples d'opérateurs vectoriels.

(i) Le moment cinétique $\mathbf{J}$ lui-même est vectoriel ; en effet, en remplaçant $\mathbf{V}$ par $\mathbf{J}$ dans les formules (4), on obtient simplement les relations qui définissent un moment cinétique (*cf.* Chap. VI).

(ii) Pour une particule sans spin dont l'espace des états est $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, on a $\mathbf{J} = \mathbf{L}$. Il est alors facile de montrer que $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ sont des opérateurs vectoriels. En effet, on a par exemple :

$$\begin{aligned} [L_x, X] &= [YP_z - ZP_y, X] = 0 \\ [L_x, Y] &= [-ZP_y, Y] = i\hbar Z \\ [L_x, Z] &= [YP_z, Z] = -i\hbar Y \end{aligned} \tag{5}$$

(iii) Pour une particule de spin $\mathbf{S}$, dont l'espace des états est $\mathcal{E}_{\mathbf{r}} \otimes \mathcal{E}_s$, $\mathbf{J}$ est donné par $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Dans ce cas, les opérateurs $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$, $\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$ sont vectoriels : compte tenu du fait que tous les opérateurs de spin (agissant en fait dans $\mathcal{E}_s$ seulement) commutent avec les opérateurs orbitaux (n'agissant en fait que dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$), la démonstration de ces propriétés découle immédiatement de (i) et de (ii).

Par contre, des opérateurs du type $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, etc. ne sont pas vectoriels, mais scalaires [*cf.* remarque (i) du § 5-c du Complément $\mathrm{B_{VI}}$]. On pourrait cependant construire d'autres opérateurs vectoriels à partir de ceux que nous avons déjà cités : $\mathbf{R}\times\mathbf{S}$, $(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})\,\mathbf{P}$, etc.

(iv) Considérons un système global (1) + (2), formé par la réunion de deux systèmes (1), d'espace des états $\mathcal{E}_1$, et (2), d'espace des états $\mathcal{E}_2$. Si $\mathbf{V}(1)$ est un opérateur n'agissant en fait que dans $\mathcal{E}_1$, et si cet opérateur est vectoriel [c'est-à-dire vérifie les relations de commutation (4) avec le moment cinétique $\mathbf{J}_1$ du premier système], alors le prolongement de $\mathbf{V}(1)$ dans $\mathcal{E}_1\otimes\mathcal{E}_2$ est également vectoriel. Par exemple, pour un système de deux électrons, les opérateurs $\mathbf{L}_1$, $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{S}_2$, etc. sont vectoriels.

2. Théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels

Nous introduisons maintenant le théorème de Wigner-Eckart, qui a de nombreuses applications en physique atomique et nucléaire.

2-a. Eléments de matrice non nuls de V dans une base standard

Introduisons les opérateurs V_+, V_-, J_+ et J_- définis par :

$$\begin{aligned} V_\pm &= V_x \pm iV_y \\ J_\pm &= J_x \pm iJ_y \end{aligned} \tag{6}$$

En utilisant les relations (4), on montre facilement que :

$$[J_x, V_\pm] = \mp\hbar V_z \tag{7a}$$

$$[J_y, V_\pm] = -i\hbar V_z \tag{7b}$$

$$[J_z, V_\pm] = \pm\hbar V_\pm \tag{7c}$$

d'où l'on peut déduire sans difficultés les relations de commutation de $J_\pm$ et $V_\pm$:

$$[J_+, V_+] = 0 \tag{8a}$$

$$[J_+, V_-] = 2\hbar V_z \tag{8b}$$

$$[J_-, V_+] = -2\hbar V_z \tag{8c}$$

$$[J_-, V_-] = 0 \tag{8d}$$

Considérons alors les éléments de matrice de $\mathbf{V}$ dans une base standard ; nous allons voir que le fait que $\mathbf{V}$ soit vectoriel entraîne la nullité d'un grand nombre d'entre eux. Tout d'abord, montrons que les éléments de matrice $\langle k,j,m|V_z|k',j',m'\rangle$ sont nécessairement nuls chaque fois que m est différent de m'. Pour cela, il suffit de remarquer que V_z et J_z commutent [ce qui découle, après permutation circulaire des indices x, y et z, de la relation (4a)] ; donc, les éléments de matrice de V_z entre deux vecteurs $|k,j,m\rangle$ correspondant à des valeurs propres différentes $m\hbar$ de J_z sont nuls (*cf.* Chap. II, § D-3-a-β).

Pour les éléments de matrice $\langle k,j,m|V_\pm|k',j',m'\rangle$ de $V_\pm$, montrons qu'ils ne sont différents de zéro que si $m-m'=\pm 1$. La relation (7c) indique en effet que :

$$J_zV_\pm = V_\pm J_z \pm \hbar V_\pm \tag{9}$$

Appliquons les deux membres de cette égalité au ket $|k',j',m'\rangle$; il vient :

$$J_z(V_\pm|k',j',m'\rangle) = V_\pm J_z\,|k',j',m'\rangle \pm \hbar V_\pm\,|k',j',m'\rangle$$
$$= (m' \pm 1)\hbar V_\pm\,|k',j',m'\rangle \tag{10}$$

Cette relation indique[3] que $V_\pm\,|k',j',m'\rangle$ est vecteur propre de J_z avec la valeur propre $(m'\pm 1)\hbar$; comme deux vecteurs propres de l'opérateur hermitique J_z associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux, il s'ensuit que le produit scalaire $\langle k,j,m|V_\pm|k',j',m'\rangle$ est nul si $m \neq m' \pm 1$.

En résumé, les règles de sélection que nous obtenons pour les éléments de matrice de $\mathbf{V}$ sont les suivantes :

$$V_z \Longrightarrow \Delta m = m - m' = 0 \tag{11a}$$
$$V_+ \Longrightarrow \Delta m = m - m' = +1 \tag{11b}$$
$$V_- \Longrightarrow \Delta m = m - m' = -1 \tag{11c}$$

De ces résultats, on peut facilement déduire l'allure des matrices représentant les restrictions des composantes de $\mathbf{V}$ à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$: celle associée à V_z est diagonale, celles associées à $V_\pm$ n'ont d'éléments de matrice qu'immédiatement au-dessus ou au-dessous de la diagonale principale.

2-b. Proportionnalité entre éléments de matrice de J et V à l'intérieur d'un sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$

α. *Éléments de matrice de V_+ et V_-*

Ecrivons que l'élément de matrice du commutateur (8a) entre le bra $\langle k,j,m+2|$ et le ket $|k,j,m\rangle$ est nul :

$$\langle k,j,m+2|\,J_+V_+\,|k,j,m\rangle = \langle k,j,m+2|\,V_+J_+|k,j,m\rangle \tag{12}$$

Dans les deux membres de cette égalité insérons, entre les opérateurs J_+ et V_+, la relation de fermeture :

$$\sum_{k',j',m'} |k',j',m'\rangle\,\langle k',j',m'| = 1 \tag{13}$$

Il apparaît alors des éléments de matrice $\langle k,j,m|\,J_+\,|k',j',m'\rangle$ de J_+ qui, par construction même de la base standard $\{|k,j,m\rangle\}$, ne sont différents de zéro que si $k = k'$, $j = j'$ et $m = m' + 1$. Les sommations sur k', j' et m' sont donc en fait inutiles dans ce cas, et (12) peut s'écrire :

$$\langle k,j,m+2|\,J_+\,|k,j,m+1\rangle\,\langle k,j,m+1|\,V_+\,|k,j,m\rangle$$
$$= \langle k,j,m+2|\,V_+\,|k,j,m+1\rangle\,\langle k,j,m+1|\,J_+\,|k,j,m\rangle \tag{14}$$

3. Il ne faut pas en déduire que $V_\pm\,|k,j,m\rangle$ est nécessairement proportionnel à $|k,j,m\pm 1\rangle$. En fait, le raisonnement que nous avons donné montre seulement que

$$V_\pm\,|k,j,m\rangle = \sum_{k'}\sum_{j'} c_{k',j'}\,\left|k',j',m\pm 1\right\rangle .$$

Pour pouvoir supprimer par exemple la sommation sur j', il faudrait que $V_\pm$ commute avec $\mathbf{J}^2$, ce qui n'est en général pas le cas.

c'est-à-dire :

$$\frac{\langle k,j,m+1|\, V_+\, |k,j,m\rangle}{\langle k,j,m+1|\, J_+\, |k,j,m\rangle} = \frac{\langle k,j,m+2|\, V_+\, |k,j,m+1\rangle}{\langle k,j,m+2|\, J_+\, |k,j,m+1\rangle} \tag{15}$$

(tant que les bras et les kets qui figurent dans cette égalité existent, c'est-à-dire tant que $j-2 \geq m \geq -j$, on vérifie immédiatement qu'aucun des dénominateurs ne peut s'annuler). Ecrivons l'égalité ainsi obtenue pour $m = -j, -j+1, ... \, j-2$; il vient :

$$\begin{aligned}\frac{\langle k,j,-j+1|\, V_+\, |k,j,-j\rangle}{\langle k,j,-j+1|\, J_+\, |k,j,-j\rangle} &= \frac{\langle k,j,-j+2|\, V_+\, |k,j,-j+1\rangle}{\langle k,j,-j+2|\, J_+\, |k,j,-j+1\rangle} = ... \\ &= \frac{\langle k,j,m+1|\, V_+\, |k,j,m\rangle}{\langle k,j,m+1|\, J_+\, |k,j,m\rangle} = ... \\ &= \frac{\langle k,j,j|\, V_+\, |k,j,j-1\rangle}{\langle k,j,j|\, J_+\, |k,j,j-1\rangle}\end{aligned} \tag{16}$$

c'est-à-dire, si l'on appelle $\alpha_+(k,j)$ la valeur commune de ces rapports :

$$\langle k,j,m+1|\, V_+\, |k,j,m\rangle = \alpha_+(k,j)\, \langle k,j,m+1|\, J_+\, |k,j,m\rangle \tag{17}$$

où $\alpha_+(k,j)$ dépend de k et de j, mais pas de m.

D'autre part, la règle de sélection (11b) implique que tous les éléments de matrice $\langle k,j,m|\, V_+\, |k,j,m'\rangle$ et $\langle k,j,m|\, J_+\, |k,j,m'\rangle$ sont nuls si $\Delta m = m - m' \neq +1$. Donc, quels que soient m et m', on a :

$$\langle k,j,m|\, V_+\, |k,j,m'\rangle = \alpha_+(k,j)\, \langle k,j,m|\, J_+\, |k,j,m'\rangle \tag{18a}$$

Ce résultat exprime que tous les éléments de matrice de V_+ à l'intérieur de $\mathcal{E}(k,j)$ sont proportionnels à ceux de J_+.

Un raisonnement analogue peut être mené en écrivant que l'élément de matrice du commutateur (8d) entre le bra $\langle k,j,m-2|$ et le ket $|k,j,m\rangle$ est nul. On est alors conduit à :

$$\langle k,j,m|\, V_-\, |k,j,m'\rangle = \alpha_-(k,j)\, \langle k,j,m|\, J_-\, |k,j,m'\rangle \tag{18b}$$

égalité qui exprime que les éléments de matrice de V_- et J_- à l'intérieur de $\mathcal{E}(k,j)$ sont proportionnels.

β. Eléments de matrice de V_z

Pour relier les éléments de matrice de V_z à ceux de J_z, plaçons maintenant la relation (8c) entre le bra $\langle k,j,m|$ et le ket $|k,j,m\rangle$:

$$\begin{aligned}-2\hbar\, \langle k,j,m|\, V_z\, |k,j,m\rangle &= \langle k,j,m|\, (J_- V_+ - V_+ J_-)\, |k,j,m\rangle \\ &= \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\, \langle k,j,m+1|\, V_+\, |k,j,m\rangle \\ &\quad - \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\, \langle k,j,m|\, V_+\, |k,j,m-1\rangle\end{aligned} \tag{19}$$

Compte tenu de (18a), il vient :

$$\begin{aligned}\langle k,j,m|\,V_z\,|k,j,m\rangle&\\ &= -\frac{1}{2}\alpha_+(k,j)\left\{\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\,\langle k,j,m+1|\,J_+\,|k,j,m\rangle\right.\\ &\quad\left.-\sqrt{j(j+1)-m(m-1)}\,\langle k,j,m|\,J_+\,|k,j,m-1\rangle\right\}\\ &= -\frac{\hbar}{2}\alpha_+(k,j)\left\{j(j+1)-m(m+1)-j(j+1)+m(m-1)\right\}\end{aligned} \tag{20}$$

c'est-à-dire :

$$\langle k,j,m|\,V_z\,|k,j,m\rangle = m\hbar\,\alpha_+(k,j) \tag{21}$$

De même, un raisonnement analogue à partir de (8b) et (18b) conduit à :

$$\langle k,j,m|\,V_z\,|k,j,m\rangle = m\hbar\,\alpha_-(k,j) \tag{22}$$

Les égalités (21) et (22) montrent que $\alpha_+(k,j)$ et $\alpha_-(k,j)$ sont nécessairement égaux ; à partir de maintenant, nous noterons $\alpha(k,j)$ leur valeur commune :

$$\alpha(k,j) = \alpha_+(k,j) = \alpha_-(k,j) \tag{23}$$

De plus, ces égalités impliquent que :

$$\langle k,j,m|\,V_z\,|k,j,m'\rangle = \alpha(k,j)\,\langle k,j,m|\,J_z\,|k,j,m'\rangle \tag{24}$$

γ. *Généralisation à une composante quelconque de* **V**

Toute composante de **V** est une combinaison linéaire de V_+, V_- et V_z. Grâce à l'égalité (23), on peut par suite résumer (18a), (18b) et (24) en écrivant :

$$\langle k,j,m|\,\mathbf{V}\,|k,j,m'\rangle = \alpha(k,j)\,\langle k,j,m|\,\mathbf{J}\,|k,j,m'\rangle \tag{25}$$

Donc, à *l'intérieur de* $\mathcal{E}(k,j)$, *tous les éléments de matrice de* **V** *sont proportionnels à ceux de* **J**. Ce résultat traduit, dans un cas particulier, le théorème de Wigner-Eckart. En introduisant les "restrictions" de **V** et de **J** à $\mathcal{E}(k,j)$ (*cf.* Complément B_{II}, § 3), on peut encore l'écrire :

$$P(k,j)\,\mathbf{V}\,P(k,j) = \alpha(k,j)\,P(k,j)\,\mathbf{J}\,P(k,j) \tag{26}$$

Remarque:

L'opérateur **J** commute avec $P(k,j)$ [*cf.* (27)] ; comme d'autre part c'est un projecteur :

$$[P(k,j)]^2 = P(k,j)$$

on peut supprimer l'un quelconque des deux projecteurs $P(k,j)$ dans le second membre de (26).

2-c. Calcul de la constante de proportionnalité ; théorème de projection

Considérons l'opérateur $\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}$; sa restriction $\mathcal{E}(k,j)$ est $P(k,j)\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\,P(k,j)$. Pour transformer cette expression, on peut utiliser le fait que :

$$[\mathbf{J}, P(k,j)] = \mathbf{0} \tag{27}$$

relation qui peut facilement être vérifiée en montrant que l'action des commutateurs $[J_z, P(k,j)]$ et $[J_\pm, P(k,j)]$ sur tout ket de la base $\{|k,j,m\rangle\}$ donne zéro. En tenant compte de (26), on obtient alors :

$$\begin{aligned} P(k,j)\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\,P(k,j) &= \mathbf{J}.\left[P(k,j)\,\mathbf{V}\,P(k,j)\right] \\ &= \alpha(k,j)\,\mathbf{J}^2 P(k,j) \\ &= \alpha(k,j)\,j(j+1)\hbar^2\,P(k,j) \end{aligned} \tag{28}$$

La restriction à l'espace $\mathcal{E}(k,j)$ de l'opérateur $\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}$ est donc égale à l'opérateur identité[4] multiplié par $\alpha(k,j)\,j(j+1)\hbar^2$. Donc, si $|\psi_{k,j}\rangle$ désigne un état normé quelconque appartenant au sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$, la valeur moyenne $\langle\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\rangle_{k,j}$ de $\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}$ est indépendante du ket $|\psi_{k,j}\rangle$ choisi, puisque :

$$\langle\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\rangle_{k,j} = \langle\psi_{k,j}|\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}|\psi_{k,j}\rangle = \alpha(k,j)\,j(j+1)\hbar^2 \tag{29}$$

Si l'on reporte cette égalité dans (26), on voit que[5], à *l'intérieur du sous-espace* $\mathcal{E}(k,j)$:

$$\mathbf{V} = \frac{\langle\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\rangle_{k,j}}{\langle\mathbf{J}^2\rangle_{k,j}}\mathbf{J} = \frac{\langle\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\rangle_{k,j}}{j(j+1)\hbar^2}\mathbf{J} \tag{30}$$

Ce résultat est souvent appelé “théorème de projection” : quel que soit le système physique étudié, et tant que l'on ne s'intéresse qu'à des états appartenant à un même sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$, on peut considérer que tous les opérateurs vectoriels sont proportionnels à $\mathbf{J}$.

On peut donner de cette propriété l'interprétation physique classique suivante (*cf.* § 1 du Complément $\mathrm{F_X}$) : si $\mathbf{j}$ désigne le moment cinétique total d'un système physique isolé quelconque, toutes les grandeurs physiques attachées au système tournent autour de $\mathbf{j}$, qui est un vecteur constant (*cf.* Fig. 1) ; en particulier, pour une grandeur vectorielle $\mathbf{v}$, seule subsiste, en valeur moyenne dans le temps, sa projection $\mathbf{v}_{/\!/}$ sur $\mathbf{j}$, c'est-à-dire un vecteur parallèle à $\mathbf{j}$ et donné par :

$$\mathbf{v}_{/\!/} = \frac{\mathbf{j}\cdot\mathbf{v}}{\mathbf{j}^2}\mathbf{j} \tag{31}$$

formule qui est bien analogue à (30).

4. Comme $\mathbf{J}\cdot\mathbf{V}$ est scalaire, le fait que sa restriction soit proportionnelle à l'opérateur identité était prévisible.

5. Nous dirons qu'une égalité opératorielle n'est valable qu'à l'intérieur d'un sous-espace donné quand, en fait, elle n'est valable que pour les restrictions des opérateurs considérés à ce sous- espace. En toute rigueur, il faudrait donc placer chacun des deux membres de l'égalité (30) entre deux projecteurs $P(k,j)$.

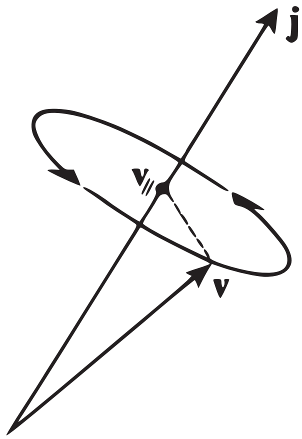


FIGURE *1 – Interprétation classique du théorème de projection : le vecteur* **v** *tournant rapidement autour du moment cinétique total* **j**, *seule sa composante statique* $\mathbf{v}_{/\!/}$ *doit être prise en compte.*

Remarques:

(i) On ne peut pas déduire de (30) que, dans l'espace des états total [somme directe de tous les sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$], **V** et **J** sont proportionnels. Il faut bien noter en effet que la constante de proportionnalité $\alpha(k,j)$ (ou $\langle \mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\rangle_{k,j}$) dépend du sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$ choisi. De plus, un opérateur vectoriel **V** quelconque possède a priori des éléments de matrice non nuls entre des kets appartenant à des sous-espaces $\mathcal{E}(k,j)$ différents, alors que les éléments correspondants de **J** sont toujours nuls.

(ii) Considérons un second opérateur vectoriel **W**. Sa restriction à l'intérieur de $\mathcal{E}(k,j)$ est proportionnelle à **J**, et donc également à la restriction de **V**. Donc, *à l'intérieur d'un sous-espace* $\mathcal{E}(k,j)$, *tous les opérateurs vectoriels sont proportionnels.*

Cependant, pour calculer le coefficient de proportionnalité entre **V** et **W**, on ne peut pas se contenter de remplacer dans (30) **J** par **W**, ce qui donnerait pour ce coefficient $\langle \mathbf{V}\cdot\mathbf{W}\rangle_{k,j} / \left\langle \mathbf{W}^2\right\rangle_{k,j}$. En effet, dans la démonstration qui a conduit à l'égalité (30), nous avons utilisé en (28) le fait que **J** commute avec $P(k,j)$, ce qui n'est en général pas le cas pour **W**. Pour calculer correctement ce coefficient de proportionnalité, il faut écrire que, à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(k,j)$:

$$\mathbf{W} = \frac{\langle \mathbf{J}\cdot\mathbf{W}\rangle_{k,j}}{\langle \mathbf{J}^2\rangle_{k,j}}\mathbf{J} \tag{32}$$

ce qui donne, compte tenu de (30) :

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J}\cdot\mathbf{V}\rangle_{k,j}}{\langle \mathbf{J}\cdot\mathbf{W}\rangle_{k,j}}\mathbf{W} \tag{33}$$

3. Application : calcul du facteur de Landé g_J d'un niveau atomique

Dans cete partie, nous allons appliquer le théorème de Wigner-Eckart au calcul de l'effet d'un champ magnétique **B** sur les niveaux d'énergie d'un atome. Nous allons voir que ce théorème simplifie considérablement les calculs et permet

de prévoir, de manière très générale, que la levée de dégénérescence par le champ magnétique fait apparaître des niveaux équidistants (au premier ordre en B) ; la distance énergétique entre ces niveaux est proportionnelle à B et à une constante g_J (facteur de Landé) que nous allons calculer.

Soit $\mathbf{L}$ le moment cinétique orbital total des électrons d'un atome (somme de leurs moments cinétiques orbitaux $\mathbf{L}_i$ individuels), $\mathbf{S}$ leur moment cinétique total de spin (somme de leurs spins individuels $\mathbf{S}_i$). Le moment cinétique interne total de l'atome (nous supposons le spin du noyau nul) est :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{34}$$

En l'absence de champ magnétique, on désigne par H_0 l'hamiltonien de l'atome ; H_0 commute[6] avec $\mathbf{J}$. Nous allons supposer que H_0, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ et J_z forment un E.C.O.C., et appeler $|E_0, L, S, J, M\rangle$ leurs vecteurs propres communs, de valeurs propres respectives E_0, $L(L+1)\hbar^2$, $S(S+1)\hbar^2$, $J(J+1)\hbar^2$ et $M\hbar$.

Cette hypothèse est réalisée pour un certain nombre d'atomes légers pour lesquels le couplage des moments cinétiques est du type $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ (*cf.* Complément B_{XIV}). Cependant, pour d'autres atomes qui obéissent à un type de couplage différent (par exemple, les gaz rares autres que l'hélium), ce n'est pas le cas ; des calculs fondés sur le théorème de Wigner-Eckart, semblables à ceux présentés ici, peuvent encore être menés. L'essentiel des idées physiques reste le même. Pour simplifier, nous nous limiterons ici au cas où L et S sont effectivement de bons nombres quantiques pour le niveau atomique étudié.

3-a. Dégénérescence de rotation ; multiplets

Considérons le ket $J_\pm |E_0, L, S, J, M\rangle$. D'après les hypothèses faites plus haut, $J_\pm$ commute avec H_0 ; donc $J_\pm |E_0, L, S, J, M\rangle$ est vecteur propre de H_0 avec la valeur propre E_0. De plus, d'après les propriétés générales des moments cinétiques et de leur composition, on a :

$$J_\pm |E_0, L, S, J, M\rangle = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}\, |E_0, L, S, J, M\pm 1\rangle \tag{35}$$

Cette égalité montre qu'à partir d'un état $|E_0, L, S, J, M\rangle$, on peut en construire d'autres de même énergie : ceux pour lesquels $-J \leq M \leq J$. Il s'ensuit que la valeur propre E_0 est nécessairement au moins $(2J+1)$ fois dégénérée. Il s'agit là d'une dégénérescence essentielle, car elle est liée à l'invariance par rotation de H_0 (il est éventuellement possible qu'une dégénérescence accidentelle vienne s'y ajouter). En physique atomique, on appelle multiplet le niveau d'énergie $(2J+1)$ fois dégénéré correspondant ; le sous-espace propre qui lui est associé, engendré par les kets $|E_0, L, S, J, M\rangle$ avec $M = J, J-1, ..., -J$, sera noté $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$.

3-b. Levée de la dégénérescence par un champ magnétique ; diagramme énergétique

En présence d'un champ magnétique $\mathbf{B}$ parallèle à Oz, l'hamiltonien devient (*cf.* Complément D_{VII}) :

$$H = H_0 + H_1 \tag{36}$$

6. Cette propriété générale découle de l'invariance de l'énergie de l'atome lors d'une rotation portant sur l'ensemble des électrons et s'effectuant autour d'un axe passant par l'origine (où se trouve le noyau supposé immobile) ; H_0, invariant par rotation, commute donc avec $\mathbf{J}$ (H_0 est un opérateur scalaire ; *cf.* Complément B_{VI}, § 5-b).

avec :

$$H_1 = \omega_L(L_z + 2S_z) \tag{37}$$

(le facteur 2 devant S_z provient du facteur gyromagnétique du spin de l'électron) ; la "pulsation de Larmor" ω_L de l'électron est définie en fonction de sa masse m et de sa charge q par :

$$\omega_L = -\frac{qB}{2m} = -\frac{\mu_B}{\hbar}B \tag{38}$$

(où $\mu_B = q\hbar/2m$ est le magnéton de Bohr).

Pour calculer l'effet du champ magnétique sur les niveaux d'énergie de l'atome, nous n'allons considérer que les éléments de matrice de H_1 à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ associé au multiplet étudié. La théorie des pertubations, qui sera exposée au Chapitre XI, permet de justifier cette manière de faire lorsque B n'est pas trop grand.

A l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ on a, d'après le théorème de projection (§ 2-c) :

$$\mathbf{L} = \frac{\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{E_0,L,S,J}}{J(J+1)\hbar^2}\mathbf{J} \tag{39a}$$

$$\mathbf{S} = \frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{E_0,L,S,J}}{J(J+1)\hbar^2}\mathbf{J} \tag{39b}$$

où $\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{E_0,L,S,J}$ et $\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{E_0,L,S,J}$ désignent respectivement les valeurs moyennes des opérateurs $\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}$ et $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$ pour les états du système appartenant à $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$. Or, on peut écrire :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{L} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = \mathbf{L}^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \tag{40a}$$

ainsi que :

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{S} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = \mathbf{S}^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \tag{40b}$$

Il s'ensuit que :

$$\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{E_0,L,S,J} = L(L+1)\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right] \tag{41a}$$

et :

$$\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{E_0,L,S,J} = S(S+1)\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right] \tag{41b}$$

Les égalités (41), reportées dans (39) puis dans (37), montrent qu'à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ l'opérateur H_1 est donné par :

$$H_1 = g_J \omega_L J_z \tag{42}$$

où g_J, facteur de Landé du multiplet considéré, vaut :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{43}$$

La relation (42) implique que les états propres de H_1 à l'intérieur du sous-espace propre $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ sont simplement les vecteurs de base $|E_0, L, S, J, M\rangle$, avec les valeurs propres :

$$E_1(M) = g_J M \hbar\omega_L \tag{44}$$

On voit que l'effet du champ magnétique est de lever complètement la dégénéres-

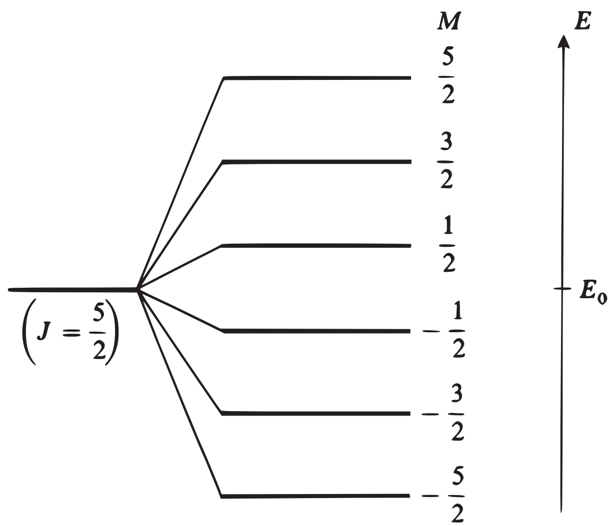


FIGURE *2 – Diagramme énergétique montrant la levée de dégénérescence* $(2J + 1)$ *d'un multiplet (ici* $J = 5/2$*) sous l'effet d'un champ magnétique statique* $\mathbf{B}$ *; la distance entre deux niveaux consécutifs est proportionnelle à* $|\mathbf{B}|$ *et au facteur de Landé* g_J*.*

cence du multiplet. Comme le montre le diagramme de la Figure 2, il apparaît un ensemble de $(2J+1)$ niveaux équidistants correspondant chacun à l'une des valeurs possibles de M. La connaissance d'un tel diagramme permet de généraliser l'étude de la polarisation et de la fréquence des raies optiques émises par un atome, que nous avons effectuée plus haut pour un atome fictif à un seul électron sans spin (effet Zeeman “normal” ; *cf.* Complément D_{VII}), au cas où il y a plusieurs électrons et où il faut tenir compte de leur spin.

Références et conseils de lecture :

Opérateurs tensoriels : Schiff (1.18), § 28 ; Messiah (1.17), Chap. XIII, § VI ; Edmonds (2.21), Chap. 5 ; Rose (2.19), Chap. 5 ; Meijer et Bauer (2.18), Chap. 6.

Complément E_X

Moments multipolaires électriques

1 Définition des moments multipolaires 1085
1-a Développement du potentiel sur les harmoniques sphériques 1085
1-b Signification physique des opérateurs multipolaires . . . 1088
1-c Parité des opérateurs multipolaires 1091
1-d Une autre manière d'introduire les moments multipolaires 1091
2 Eléments de matrice des opérateurs multipolaires électriques 1093
2-a Expression générale des eléments de matrice 1093
2-b Règles de sélection 1095
2-c Conséquences physiques 1095

Considérons un système $\mathscr{S}$ constitué par N particules chargées, placées dans un potentiel électrostatique $U(\mathbf{r})$ donné. Nous allons montrer dans ce complément comment on peut calculer l'énergie d'interaction du système $\mathscr{S}$ avec le potentiel $U(\mathbf{r})$ en introduisant les moments multipolaires électriques de $\mathscr{S}$. Tout d'abord, nous commencerons par rappeler de quelle manière s'introduisent ces moments en physique classique. Puis nous construirons les opérateurs correspondants en mécanique quantique et verrons comment, dans un grand nombre de cas, leur utilisation permet de simplifier considérablement l'étude des propriétés électriques d'un système quantique. En effet, ces opérateurs possèdent des propriétés générales, indépendantes du système étudié, et notamment satisfont certaines règles de sélection ; en particulier, si l'état du système $\mathscr{S}$ étudié est un état de moment cinétique j [c'est-à-dire un vecteur propre de $\mathbf{J}^2$ avec la valeur propre $j(j+1)\hbar^2$], nous allons voir que les valeurs moyennes de tous les opérateurs multipolaires d'ordre supérieur à $2j$ sont nécessairement nulles.

1. Définition des moments multipolaires

1-a. Développement du potentiel sur les harmoniques sphériques

Pour simplifier, commençons par étudier un système $\mathscr{S}$ constitué d'une seule particule, de charge q et de position $\mathbf{r}$, plongée dans le potentiel $U(\mathbf{r})$. Nous généraliserons ensuite les résultats obtenus aux systèmes de N particules.

α. *Cas d'une particule*

En physique classique, l'énergie potentielle de la particule est :

$$V(\mathbf{r}) = qU(\mathbf{r}) \tag{1}$$

Les harmoniques sphériques formant une base pour les fonctions de θ et φ, on peut développer $U(\mathbf{r})$ sous la forme :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} f_{l,m}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{2}$$

Nous allons supposer que les charges qui créent le potentiel électrostatique sont placées hors de la région de l'espace où peut se trouver la particule étudiée ; dans toute cette région, on a alors :

$$\Delta U(\mathbf{r}) = 0 \tag{3}$$

Or on sait [*cf.* relation (A-15) du Chapitre VII] que le laplacien Δ est relié à l'opérateur différentiel $\mathbf{L}^2$ agissant sur les variables angulaires θ et φ par :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} \tag{4}$$

D'autre part, la définition même des harmoniques sphériques entraîne que :

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{5}$$

On peut donc facilement calculer le laplacien du développement (2) ; si l'on écrit que, compte tenu de (3), chacun des termes ainsi obtenu est nul, il vient :

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_{l,m}(r) = 0 \tag{6}$$

Cette équation admet deux solutions linéairement indépendantes, r^l et $r^{-(l+1)}$. Comme $U(\mathbf{r})$ n'est pas infini pour $r = 0$, il faut prendre :

$$f_{l,m}(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} c_{l,m} r^l \tag{7}$$

où les $c_{l,m}$ sont des coefficients qui dépendent du potentiel considéré (le facteur $\sqrt{4\pi/(2l+1)}$ est introduit pour des raisons de pure commodité qui apparaîtront plus bas).

On peut donc écrire (2) sous la forme :

$$V(\mathbf{r}) = qU(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} c_{l,m} \mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}) \tag{8}$$

où les fonctions $\mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r})$ sont définies par leurs expressions[1] en coordonnées sphériques :

$$\mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}) = q\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l \, Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{9}$$

1. On notera la différence de notation entre les capitales cursives des grandeurs classiques et les Q_l^m des opérateurs quantiques.

En mécanique quantique, le même type de développement est possible ; en effet, l'opérateur énergie potentielle de la particule est $V(\mathbf{R}) = qU(\mathbf{R})$, dont les éléments de matrice en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ sont (*cf.* Complément B_{II}, § 4-b) :

$$\langle \mathbf{r}|qU(\mathbf{R})|\mathbf{r}'\rangle = qU(\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{10}$$

Le développement (8) donne alors :

$$V(\mathbf{R}) = qU(\mathbf{R}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} c_{l,m} Q_l^m \tag{11}$$

où les opérateurs Q_l^m sont définis par :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r}|Q_l^m|\mathbf{r}'\rangle &= \mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ &= q\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\,r^l\,Y_l^m(\theta,\varphi)\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\end{aligned} \tag{12}$$

Les Q_l^m sont appelés “opérateurs multipolaires électriques”.

β. Généralisation à N particules

Considérons maintenant N particules classiques de positions $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, ..., $\mathbf{r}_N$ et de charges q_1, q_2, ..., q_N. Leur énergie de couplage avec le potentiel extérieur $U(\mathbf{r})$ est :

$$V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N) = \sum_{n=1}^{N} q_n U(\mathbf{r}_n) \tag{13}$$

Le raisonnement du paragraphe précédent se généralise immédiatement et montre que :

$$V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} c_{l,m}\,\mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N) \tag{14}$$

où les coefficients $c_{l,m}$ [qui dépendent du potentiel $U(\mathbf{r})$] ont les mêmes valeurs qu'au paragraphe précédent, et les fonctions $\mathcal{Q}_l^m$ sont définies par leurs valeurs en coordonnées polaires :

$$\mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\sum_{n=1}^{N} q_n (r_n)^l\,Y_l^m(\theta_n,\varphi_n) \tag{15}$$

(θ_n et φ_n sont les angles polaires de $\mathbf{r}_n$). Les moments multipolaires du système total sont donc simplement la somme des moments associés à chacune des particules.

De même, en mécanique quantique, l'énergie de couplage des N particules avec le potentiel extérieur est décrite par l'opérateur :

$$V(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2,...,\mathbf{R}_N) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} c_{l,m}\,Q_l^m \tag{16}$$

avec :

$$\begin{aligned}&\langle \mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N|Q_l^m|\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2',...,\mathbf{r}_N'\rangle \\ &\quad= \mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N)\,\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1')\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_2')\,...\,\delta(\mathbf{r}_N-\mathbf{r}_N')\end{aligned} \tag{17}$$

1-b. Signification physique des opérateurs multipolaires

α. Opérateur Q_0^0 ; charge totale du système

Comme Y_0^0 est une constante ($Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$), la définition (15) entraîne que :

$$\mathcal{Q}_0^0 = \sum_{n=1}^{N} q_n \tag{18}$$

L'opérateur Q_0^0 est donc, en fait, une constante égale à la charge totale du système.

Le premier terme du développement (14) donne donc l'énergie de couplage du système avec le potentiel $U(\mathbf{r})$ dans l'approximation où toutes les particules sont supposées situées à l'origine O ; il est clair qu'on obtient ainsi une bonne approximation si $U(\mathbf{r})$ varie peu en valeur relative sur une distance comparable à celles qui séparent les diverses particules de O (si le système $\mathscr{S}$ est centré en O, cette distance est de l'ordre des dimensions de $\mathscr{S}$). Il existe d'ailleurs un cas particulier où le développement (14) est rigoureusement limité à son premier terme, celui où le potentiel $U(\mathbf{r})$ est uniforme : $U(\mathbf{r})$, qui ne dépend alors pas de $\mathbf{r}$, est proportionnel à l'harmonique sphérique $l = 0$.

β. Opérateurs Q_1^m ; moment dipolaire électrique

D'après (15) et l'expression des harmoniques sphériques Y_l^m [*cf.* Complément A_{VI}, équations (32)], on a :

$$\begin{cases} \mathcal{Q}_1^1 = -\dfrac{1}{\sqrt{2}} \sum_n q_n \,(x_n + i y_n) \\ \mathcal{Q}_1^0 = \sum_n q_n \, z_n \\ \mathcal{Q}_1^{-1} = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \sum_n q_n \,(x_n - i y_n) \end{cases} \tag{19}$$

Ces trois quantités peuvent être considérées comme les composantes d'un vecteur sur la base complexe de trois vecteurs $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_0$ et $\mathbf{e}_{-1}$:

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} = -\mathcal{Q}_1^{-1}\mathbf{e}_1 + \mathcal{Q}_1^0\mathbf{e}_0 - \mathcal{Q}_1^1\mathbf{e}_{-1} \tag{20}$$

avec :

$$\mathbf{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y); \quad \mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_z; \quad \mathbf{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) \tag{21}$$

(où $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$ sont les vecteurs unitaires des axes Ox, Oy et Oz) ; les composantes de ce vecteur $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ sur les axes $Oxyz$ sont alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_1^x &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\mathcal{D}_1^{-1} - \mathcal{D}_1^1\right] = \sum_n q_n \, x_n \\ \mathcal{Q}_1^y &= \frac{i}{\sqrt{2}}\left[\mathcal{D}_1^{-1} + \mathcal{D}_1^1\right] = \sum_n q_n \, y_n \\ \mathcal{Q}_1^z &= \mathcal{D}_1^0 \qquad\qquad\quad\; = \sum_n q_n \, z_n \end{aligned} \tag{22}$$

Nous reconnaissons les trois composantes du moment dipolaire électrique total du système $\mathscr{S}$ par rapport à l'origine O :

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} = \sum_{n=1}^{N} q_n \, \mathbf{r}_n \tag{23}$$

Les opérateurs Q_1^m sont donc, en fait, les composantes du dipôle électrique $\mathbf{D} = \sum_n q_n \, \mathbf{R}_n$.

Les égalités (19) permettent d'ailleurs d'écrire les termes $l = 1$ du développement (14) sous la forme :

$$\sum_{m=-1}^{+1} c_{1,m} \, \mathcal{Q}_1^m = -\frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1,1} - c_{1,-1}) \sum_n q_n \, x_n \\ - \frac{i}{\sqrt{2}}(c_{1,1} + c_{1,-1}) \sum_n q_n \, y_n \quad + \quad c_{1,0} \sum_n q_n \, z_n \tag{24}$$

Or les combinaisons des coefficients $c_{1,m}$ qui apparaissent dans cette expression ne sont autres que les composantes du gradient du potentiel $U(\mathbf{r})$ en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. En effet, si l'on prend le gradient du développement (8) de $U(\mathbf{r})$, le terme $l = 0$ (qui est constant) disparaît ; le terme $l = 1$ peut être mis sous une forme analogue à (24) et donne :

$$[\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(c_{1,1} - c_{1,-1}) \, \mathbf{e}_x - \frac{i}{\sqrt{2}}(c_{1,1} + c_{1,-1}) \, \mathbf{e}_y + c_{1,0} \, \mathbf{e}_z \tag{25}$$

Quant aux termes $l > 1$ de (8), ce sont des polynômes en x, y, z de degrés supérieurs à 1 (*cf.* §§ γ et δ suivants) qui ne donnent aucune contribution au gradient en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. Le terme $l = 1$ du développement (14) s'écrit donc, compte tenu de (23) et (25) :

$$\left(\sum_{n=1}^{N} q_n \, \mathbf{r}_n \right) \cdot (\boldsymbol{\nabla} U)_{\mathbf{r}=0} = -\boldsymbol{\mathcal{D}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r} = \mathbf{0}) \tag{26}$$

où :

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r}) \tag{27}$$

est le champ électrique au point $\mathbf{r}$. Nous retrouvons ainsi en (26) l'expression bien connue de l'énergie de couplage entre un dipôle électrique et le champ $\boldsymbol{\mathcal{E}}$.

Remarques:

(i) On a fréquemment affaire en physique à des systèmes dont la charge totale est nulle (c'est le cas par exemple pour les atomes) ; $\mathcal{Q}_0^0$ est alors égal à zéro, et le premier opérateur multipolaire qui intervient dans le développement (14) est le moment dipolaire électrique. On peut souvent limiter ce développement aux termes $l = 1$ [ce qui donne l'expression (26)], car les termes pour lesquels $l \geq 2$ sont en général beaucoup plus petits (c'est le cas par exemple si le champ électrique varie peu sur des distances comparables à la distance des particules à l'origine ; les termes $l \geq 2$ sont d'ailleurs rigoureusement nuls dans un cas particulier, celui où le champ électrique est uniforme ; *cf.* §§ γ et δ suivants).

(*ii*) Pour un système $\mathscr{S}$ constitué de deux particules de charges opposées $+q$ et $-q$ (dipôle électrique), le moment dipolaire $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ s'écrit :

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} = q(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \tag{28}$$

Sa valeur, qui est liée à la position de la "particule relative" (*cf.* Chap. VII, § B) associée au système $\mathscr{S}$, ne dépend donc pas du choix de l'origine O des axes. En réalité, il s'agit là d'une propriété plus générale : on peut facilement vérifier que le moment dipolaire électrique d'un système $\mathscr{S}$ quelconque de charge totale nulle est indépendant de l'origine O choisie.

γ. *Opérateurs Q_2^m ; moment quadrupolaire électrique*

En utilisant l'expression explicite des Y_2^m [*cf.* Complément A_{VI}, égalités (33)], on pourrait montrer sans difficulté que :

$$\begin{cases} \mathcal{Q}_2^{\pm 2} = \dfrac{\sqrt{6}}{4} \sum\limits_n q_n \, (x_n \pm i y_n)^2 \\ \mathcal{Q}_2^{\pm 1} = \mp \dfrac{\sqrt{6}}{2} \sum\limits_n q_n \, z_n (x_n \pm i y_n) \\ \mathcal{Q}_2^{0} = \dfrac{1}{2} \sum\limits_n q_n \, (3 z_n^2 - r_n^2) \end{cases} \tag{29}$$

On obtient ainsi les cinq composantes du moment quadrupolaire électrique du système $\mathscr{S}$. Alors que la charge totale de $\mathscr{S}$ est un scalaire et que son moment dipolaire est un vecteur $\boldsymbol{\mathcal{D}}$, on peut montrer que le moment quadrupolaire de $\mathscr{S}$ est un tenseur d'ordre deux. De plus, un raisonnement semblable à celui du § β permettrait d'écrire les termes $l = 2$ du développement (14) sous la forme :

$$\sum_{m=-2}^{+2} c_{2,m} \, \mathcal{Q}_2^m = \sum_{i,j} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial x^i \, \partial x^j} \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} \sum_{n=1}^{N} q_n \, x_n^i x_n^j \tag{30}$$

(avec x^i, $x^j = x, y$ ou z). Ces termes décrivent le couplage entre le moment quadrupolaire électrique du système $\mathscr{S}$ et le gradient du champ $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r} = \mathbf{0}$.

δ. *Généralisation : moment l-polaire électrique*

On pourrait généraliser les raisonnements précédents et montrer à partir de l'expression générale des harmoniques sphériques [*cf.* Complément A_{VI}, relations (26) ou (30)] que :

— les quantités $\mathcal{Q}_l^m$ sont des polynômes homogènes en x, y et z de degré l.

— la contribution au développement (14) des termes l fait intervenir les dérivées d'ordre l du potentiel $U(\mathbf{r})$, prises en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$.

L'expression (14) du potentiel apparaît alors comme un développement en série de Taylor au voisinage de l'origine. Ce développement doit être poussé à un ordre d'autant plus élevé que les variations du potentiel $U(\mathbf{r})$ sont plus compliquées dans la région de l'espace où se trouve le système $\mathscr{S}$: par exemple, si $U(\mathbf{r})$ est constant, nous avons vu que le terme $l = 0$ est le seul à intervenir ; si le champ $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{r})$ est uniforme, il faut ajouter au développement les termes $l = 1$; si c'est le gradient du champ $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ qui est uniforme, l peut prendre les valeurs 0, 1 et 2, etc.

1-c. Parité des opérateurs multipolaires

Etudions enfin la parité des Q_l^m. Nous savons que la parité de Y_l^m est $(-1)^l$ [*cf.* Chap. VI, relation (D-28)]. Donc (*cf.* Complément F_{II}, § 2-a) l'opérateur multipolaire électrique Q_l^m a une parité définie, égale à $(-1)^l$, indépendante de m. Cette propriété nous sera utile dans la suite.

1-d. Une autre manière d'introduire les moments multipolaires

Nous considérons le même ensemble de N particules chargées qu'au § 1-a ; cependant, au lieu de nous intéresser à l'énergie d'interaction de ce système avec un potentiel extérieur $U(\mathbf{r})$ donné, cherchons à calculer le potentiel $W(\boldsymbol{\rho})$ créé par ces charges en un point $\boldsymbol{\rho}$ éloigné (*cf.* Fig. 1) ; pour simplifier, nous allons raisonner ici dans le cadre de la mécanique classique. Le potentiel $W(\boldsymbol{\rho})$ est alors :

$$W(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{n=1}^{N} \frac{q_n}{|\boldsymbol{\rho} - \mathbf{r}_n|} \tag{31}$$

Or, lorsque $|\boldsymbol{\rho}| \gg |\mathbf{r}_n|$, on peut montrer que :

$$\frac{1}{|\boldsymbol{\rho} - \mathbf{r}_n|} = \frac{1}{\rho} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_n}{\rho} \right)^l P_l(\cos \alpha_n) \tag{32}$$

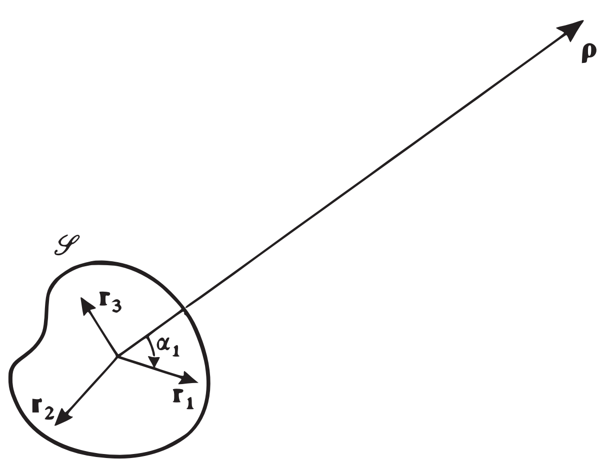


FIGURE *1 – Le potentiel $W(\boldsymbol{\rho})$ créé en un point éloigné par un système $\mathscr{S}$ constitué de N particules chargées (de positions $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, ...) peut être exprimé en fonction des moments multipolaires de $\mathscr{S}$.*

où α_n désigne l'angle $(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}_n)$ et P_l est le polynôme de Legendre d'ordre l. En utilisant le théorème d'addition des harmoniques sphériques (*cf.* Complément A_{VI}, § 2-e-γ),

on peut écrire :

$$P_l(\cos\alpha_n) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{+l}(-1)^m\, Y_l^{-m}(\theta_n,\varphi_n)Y_l^m(\Theta,\Phi) \tag{33}$$

(où Θ et Φ désignent les angles polaires de $\boldsymbol{\rho}$). En reportant (32) et (33) dans (31), on obtient finalement :

$$W(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}(-1)^m\,\mathcal{Q}_l^{-m}\frac{1}{\rho^{l+1}}Y_l^m(\Theta,\Phi) \tag{34}$$

où $\mathcal{Q}_l^m(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N)$ est défini par la relation (15).

L'égalité (34) montre que la donnée des $\mathcal{Q}_l^m$ définit parfaitement le potentiel créé par l'ensemble des particules dans les régions de l'espace extérieures au système $\mathscr{S}$. Ce potentiel $W(\boldsymbol{\rho})$ apparaît alors comme la somme d'une infinité de termes :

(i) Le terme $l = 0$ donne la contribution de la charge totale du système. Ce terme est isotrope (il ne dépend pas de Θ et Φ) et s'écrit :

$$W_0(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\rho}\sum_n q_n \tag{35}$$

C'est le potentiel en $1/\rho$ que créeraient les charges si elles étaient toutes situées en O ; il est nul si le système est globalement neutre.

(ii) Le terme $l = 1$ donne la contribution du moment dipolaire électrique $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ du système. En effectuant des transformations analogues à celles du § 1-b-β précédent, on peut montrer que cette contribution s'écrit :

$$W_1(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{\mathcal{D}}\cdot\boldsymbol{\rho}}{\rho^3} \tag{36}$$

Ce potentiel décroît en $1/\rho^2$ lorsque ρ croît.

(iii) Les termes $l = 2, 3.$ ... donnent de la même façon la contribution au potentiel $W(\boldsymbol{\rho})$ des moments multipolaires successifs du système étudié. Lorsque ρ augmente, chacune de ces contributions décroît comme $1/\rho^{l+1}$ et sa dépendance angulaire est décrite par une harmonique sphérique d'ordre l. De plus, on voit sur (34) et la définition (15) que le potentiel dû au moment multipolaire $\mathcal{Q}_l$ est, au maximum, de l'ordre de grandeur de $W_0(\rho)\times(d/\rho)^l$, où d est la distance maximale des diverses particules du système $\mathscr{S}$ à l'origine. Donc, si l'on s'intéresse au potentiel en un point $\boldsymbol{\rho}$ tel que $\rho \gg d$ (potentiel en un point éloigné), les termes $W_1(\boldsymbol{\rho})$ décroissent très vite lorsque l augmente, et on ne fait pas une grande erreur en ne gardant dans (34) que les valeurs de l les plus basses.

Remarque:

Si on voulait calculer le champ magnétique créé par un ensemble de charges en mouvement, on pourrait introduire de façon analogue les moments multipolaires magnétiques du système : moment dipolaire magnétique [2], quadrupolaire magnétique, etc. Les parités des moments magnétiques sont opposées

2. Il n'existe pas de moment multipolaire magnétique d'ordre $l = 0$ (monopôle magnétique). Ce résultat est lié au fait que le champ magnétique, dont la divergence est nulle d'après les équations de Maxwell, a un flux conservatif.

à celles des moments électriques correspondants : le moment dipolaire magnétique est pair, le moment quadrupolaire magnétique impair, et ainsi de suite. Cette propriété provient de ce que le champ électrique est un vecteur polaire alors que le champ magnétique est un vecteur axial.

2. Eléments de matrice des opérateurs multipolaires électriques

Cette fois encore, nous allons raisonner pour simplifier sur un système constitué d'une seule particule sans spin. Toutefois, la généralisation aux systèmes de N particules ne présente aucune difficulté de principe.

L'espace des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ de la particule est rapporté à une base orthonormée $\{|\chi_{n,l,m}\rangle\}$ de vecteurs propres communs à $\mathbf{L}^2$ [valeur propre $l(l+1)\hbar^2$] et L_z (valeur propre $m\hbar$). Evaluons les éléments de matrice d'un opérateur multipolaire Q_l^m dans une telle base.

2-a. Expression générale des eléments de matrice

α. Décomposition des éléments de matrice

D'après les résultats généraux du Chapitre VII, nous savons que les fonctions d'onde associées aux états $|\chi_{n,l,m}\rangle$ sont nécessairement de la forme :

$$\chi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{37}$$

L'élément de matrice de l'opérateur Q_l^m s'écrit donc, compte tenu de (12) :

$$\begin{aligned}
&\langle \chi_{n_1,l_1,m_1} \mid Q_l^m \mid \chi_{n_2,l_2,m_2}\rangle = \\
&= \int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\ \chi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\varphi)\ \mathcal{Q}_l^m(r,\theta,\varphi)\ \chi_{n_2,l_2,m_2}(r,\theta,\varphi) \\
&= q\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r\, R^*_{n_1,l_1}(r)\, R_{n_2,l_2}(r) r^l \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \\
&\qquad \times \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, Y_{l_1}^{m1*}(\theta,\varphi) Y_l^m(\theta,\varphi) Y_{l_2}^{m2}(\theta,\varphi)
\end{aligned} \tag{38}$$

Nous avons ainsi fait apparaître dans l'élément de matrice considéré une intégrale radiale et une intégrale angulaire. Cette dernière peut d'ailleurs être simplifiée ; en utilisant la relation de conjugaison complexe des harmoniques sphériques [*cf.* Chap. VI, égalité (D-29)] et la relation (26) du Complément $\mathrm{C_X}$ (théorème de Wigner-Eckart pour les harmoniques sphériques), on peut montrer qu'elle s'écrit :

$$\begin{aligned}
&(-1)^{m_1} \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\ Y_{l_1}^{-m_1}(\theta,\varphi)\ Y_l^m(\theta,\varphi)\ Y_{l_2}^{m_2}(\theta,\varphi) = \\
&\qquad = \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_1+1)}}\, \langle l_2, l\ ;\ 0,0 \mid l_1, 0\rangle\, \langle l_2, l\ ;\ m_2, m \mid l_1, m_1\rangle
\end{aligned} \tag{39}$$

Pour finir, il vient :

$$\begin{aligned}
&\langle \chi_{n_1,l_1,m_1} \mid Q_l^m \mid \chi_{n_2,l_2,m_2}\rangle = \\
&\qquad = \frac{1}{\sqrt{2l_1+1}}\, \langle \chi_{n_1,l_1} \parallel Q_l \parallel \chi_{n_2,l_2}\rangle\, \langle l_2, l; m_2, m \mid l_1, m_1\rangle
\end{aligned} \tag{40}$$

où "l'élément de matrice réduit" $\langle \chi_{n_1,l_1} \parallel Q_l \parallel \chi_{n_2,l_2} \rangle$ de l'opérateur multipolaire électrique d'ordre l est défini par :

$$\langle \chi_{n_1,l_1} \parallel Q_l \parallel \chi_{n_2,l_2} \rangle = q\sqrt{2l_2+1}\,\langle l_2, l\ ;\ 0,0 \mid l_1, 0\rangle \\ \times \int_0^{\infty} \mathrm{d}r\, r^{l+2} R^*_{n_1,l_1}(r)\, R_{n_2,l_2}(r) \tag{41}$$

L'égalité (40) exprime, dans le cas particulier des opérateurs multipolaires électriques, un théorème général dont nous avons déjà vu l'application à un autre cas, celui des opérateurs vectoriels (*cf.* Complément D_X) : le théorème de Wigner-Eckart.

Remarque:

Nous nous sommes limités ici à un système $\mathscr{S}$ constitué d'une seule particule sans spin. Toutefois, si l'on considère un système de N particules possédant éventuellement un spin, on peut généraliser les résultats que nous avons obtenus. Pour cela, il faut introduire le moment cinétique total $\mathbf{J}$ du système (somme des moments cinétiques orbitaux et des spins des N particules), et désigner par $|\chi_{n,j,m}\rangle$ des vecteurs propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z ; on peut alors démontrer une égalité semblable à (40), où l_1 et l_2 sont remplacés par j_1 et j_2 (*cf.* Complément G_X, exercice 8). Cependant, les nombres quantiques j_1, j_2, m_1 et m_2 peuvent alors, suivant le système physique considéré, être soit entiers, soit demi-entiers.

β. *Elément de matrice réduit*

L'élément de matrice réduit $\langle \chi_{n_1,l_1} \parallel Q_l \parallel \chi_{n_2,l_2} \rangle$ est indépendant de m, m_1 et m_2. Il fait intervenir la partie radiale $R_{n,l}(r)$ des fonctions d'onde $\chi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$; suivant la base $\{|\chi_{n,l,m}\rangle\}$ choisie, on aura donc des valeurs différentes pour cet élément de matrice réduit et on ne peut guère lui attribuer de propriétés générales. Cependant, on peut remarquer que le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle l_2, l\ ;\ 0,0 \mid l_1, 0\rangle$ qui intervient dans (41) est nul si $l_1 + l_2 + l$ est impair (*cf.* Complément B_X, § 3-c), ce qui entraîne la même propriété pour l'élément de matrice réduit.

Remarque:

Cette propriété est liée à la parité $(-1)^l$ des opérateurs multipolaires électriques Q_l^m. Pour les opérateurs multipolaires magnétiques, nous avons déjà signalé plus haut que leur parité est $(-1)^{l+1}$; c'est donc lorsque $l_1 + l_2 + l$ est pair que leurs éléments de matrice sont nuls.

γ. *Partie angulaire de l'élément de matrice*

Dans (40), le coefficient de Clebsch-Gordan $\langle l_2, l; m_2, m \mid l_1, m_1\rangle$ provient uniquement de l'intégrale angulaire qui apparaît dans l'élément de matrice de Q_l^m [*cf.* (38)] ; ce coefficient ne dépend que des nombres quantiques associés aux moments cinétiques des niveaux considérés, et ne fait pas intervenir la dépendance radiale $R_{n,l}(r)$ des fonctions d'onde. C'est pourquoi il apparaît dans les éléments de matrice des opérateurs multipolaires chaque fois que l'on choisit une base de vecteurs

propres communs à $\mathbf{L}^2$ et L_z (ou $\mathbf{J}^2$ et J_z pour un système de N particules possédant éventuellement un spin ; *cf.* remarque du § α précédent). Or on sait que de telles bases sont fréquemment utilisées en mécanique quantique, et notamment que les états stationnaires d'une particule dans un potentiel central $W(r)$ peuvent être pris sous cette forme. Les fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ associées aux états stationnaires dépendent alors du potentiel $W(r)$ choisi ; il en est donc de même de l'élément de matrice réduit $\langle \chi_{n_1,l_1} \parallel Q_l \parallel \chi_{n_2,l_2} \rangle$. Par contre, ce n'est pas le cas de la dépendance angulaire des fonctions d'onde, et le même coefficient de Clebsch-Gordan apparaît quel que soit $W(r)$; c'est pourquoi il joue un rôle universel.

2-b. Règles de sélection

D'après les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan (*cf.* Complément $\mathrm{B_X}$, § 1), $\langle l_2, l;\, m_2, m \mid l_1, m_1 \rangle$ ne peut être différent de zéro que si l'on a à la fois :

$$m_1 = m_2 + m \tag{42}$$

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \tag{43}$$

Donc la relation (40) entraîne que, si l'une au moins de ces conditions n'est pas réalisée, l'élément de matrice $\langle \chi_{n_1,l_1,m_1} \mid Q_l^m \mid \chi_{n_2,l_2,m_2} \rangle$ est nécesssairement nul. Nous obtenons ainsi des règles de sélection qui permettent, sans calcul, de simplifier notablement la recherche de la matrice représentant un opérateur multipolaire Q_l^m quelconque.

D'autre part, nous avons vu au § 2-a-β que l'élément de matrice réduit d'un opérateur multipolaire obéit à une autre règle de sélection :

— pour un opérateur multipolaire électrique :

$$l_1 + l_2 + l = \text{nombre pair} \tag{44a}$$

— pour un opérateur multipolaire magnétique :

$$l_1 + l_2 + l = \text{nombre impair} \tag{44b}$$

2-c. Conséquences physiques

α. *Valeur moyenne d'un opérateur multipolaire dans un état de moment cinétique déterminé*

Supposons que l'état $|\psi\rangle$ de la particule soit un des états de base $|\chi_{n_1,l_1,m_1}\rangle$. La valeur moyenne $\langle Q_l^m \rangle$de l'opérateur Q_l^m est alors :

$$\langle Q_l^m \rangle = \langle \chi_{n_1,l_1,m_1} \mid Q_l^m \mid \chi_{n_1,l_1,m_1} \rangle \tag{45}$$

Les conditions (42) et (43) s'écrivent ici :

$$m = 0 \tag{46}$$

$$0 \leq l \leq 2l_1 \tag{47}$$

Nous obtenons ainsi les règles importantes suivantes :

— les valeurs moyennes, dans un état $|\chi_{n_1,l_1,m_1}\rangle$, de tous les opérateurs Q_l^m sont nulles si $m \neq 0$:

$$\langle Q_l^m \rangle = 0 \quad \text{si} \quad m \neq 0 \tag{48}$$

— *les valeurs moyennes dans un état* $|\chi_{n_1,l_1,m_1}\rangle$ *de tous les opérateurs d'ordre* l *supérieur à* $2l_1$ *sont nulles* :

$$\langle Q_l^m \rangle = 0 \quad \text{si} \quad l > 2l_1 \tag{49}$$

Si maintenant nous supposons que l'état $|\psi\rangle$, au lieu d'être un état $|\chi_{n_1,l_1,m_1}\rangle$, est une superposition quelconque de tels états correspondant tous à la même valeur de l_1, il n'est pas difficile de montrer que la règle (49) reste valable [mais pas la règle (48) ; en effet, dans la valeur moyenne $\langle Q_l^m \rangle$, interviennent alors en général des éléments de matrice où $m_1 \neq m_2$]. L'égalité (49) est donc très générale et peut être appliquée chaque fois que le système est dans un état propre de $\mathbf{L}^2$.

D'autre part, les égalités (44) entraînent que la valeur moyenne d'un opérateur multipolaire d'ordre l ne peut être différente de zéro que si :

— pour un opérateur multipolaire électrique :

$$l = \text{nombre pair} \tag{50a}$$

— pour un opérateur multipolaire magnétique :

$$l = \text{nombre impair} \tag{50b}$$

Les règles précédentes permettent d'obtenir commodément et sans calculs un certain nombre de résultats physiques simples. Par exemple, dans un état $l = 0$ (comme l'état fondamental de l'atome d'hydrogène), les moments dipolaires (électrique ou magnétique), quadrupolaires (électrique ou magnétique), etc. sont toujours nuls. Pour un état $l = 1$, seuls des opérateurs multipolaires d'ordre 0, 1, 2 peuvent être non nuls ; les règles de parité (50) indiquent que ce sont la charge totale et le quadrupôle électrique du système, ainsi que son dipôle magnétique.

Remarque:

Les prévisions physiques que nous avons obtenues peuvent être généralisées à des systèmes plus complexes (comme les atomes à plusieurs électrons). Si le moment cinétique d'un tel système est j (entier ou demi-entier), on peut montrer qu'il suffit de remplacer dans (49) l_1 par j.

Appliquons par exemple les règles (49) et (50) à l'étude des propriétés électromagnétiques d'un noyau atomique. On sait qu'un tel noyau est un système lié constitué de protons et de neutrons, interagissant par les forces nucléaires. Si dans l'état fondamental[3], la valeur propre du carré du moment cinétique est $I(I+1)\hbar^2$, le nombre quantique I est appelé spin du noyau.

Les règles que nous avons énoncées indiquent que :

3. En physique atomique, on ne s'intéresse généralement qu'au niveau fondamental du noyau. En effet, les énergies mises en jeu, si elles sont suffisantes pour exciter l'atmosphère électronique de l'atome, sont beaucoup trop faibles pour exciter son noyau.

— si $I = 0$, les interactions électromagnétiques du noyau sont caractérisées par sa charge totale, tous les autres moments multipolaires étant nuls. C'est le cas par exemple des noyaux ^{4}He ("particule α"), ^{20}Ne, etc.

— si $I = 1/2$, le noyau possède une charge électrique et un moment dipolaire magnétique [la règle de parité (50a) excluant le moment dipolaire électrique]. C'est le cas pour le noyau de ^{3}He, pour celui de ^{1}H (c'est-à-dire en fait le proton), ainsi d'ailleurs que pour toutes les particules de spin 1/2 (électron, muon, neutron, etc.)

— si $I = 1$, il faut ajouter, à la charge et au moment dipolaire magnétique, le moment quadrupolaire électrique. C'est le cas de ^{2}H (Deuterium), ^{6}Li, etc.

On peut généraliser le raisonnement à une valeur quelconque de I. En fait, très peu de noyaux ont des spins supérieurs à 3 ou 4.

β. *Eléments de matrice entre états de nombres quantiques différents*

Lorsque l_1, l_2, m_1 et m_2 sont quelconques, il faut appliquer les règles de sélection sous leurs formes générales (42), (43) et (44). Considérons par exemple une particule de charge q soumise à l'action d'un potentiel central $V_0(r)$, et dont les états stationnaires sont les états $|\chi_{n,l,m}\rangle$. On suppose qu'on ajoute ensuite un champ électrique supplémentaire $\boldsymbol{\mathcal{E}}$, uniforme et parallèle à Oz ; dans l'hamiltonien de couplage correspondant, le seul terme non nul est le terme dipolaire électrique (*cf.* § 1-b-β) :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}) &= -\mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \\ &= -D_z \mathcal{E} \end{aligned} \tag{51}$$

L'opérateur D_z est, comme nous l'avons vu en (22), égal à l'opérateur Q_1^0 ; les règles de sélection (42) et (43) indiquent alors que :

— les états $|\chi_{n,l,m}\rangle$ couplés par l'hamiltonien supplémentaire $V(\mathbf{R})$ correspondent nécessairement à la même valeur de m.

— les valeurs de l des deux états diffèrent nécessairement de ± 1 [elles ne peuvent être égales d'après (44a)]. On peut ainsi prévoir sans calculs qu'un grand nombre d'éléments de matrice de $V(\mathbf{R})$ sont nuls. Ceci simplifie par exemple considérablement l'étude de l'effet Stark (*cf.* Complément E_{XII}), et celle des règles de sélection qui régissent l'émission des raies optiques par les atomes (*cf.* Complément A_{XIII}).

Références et conseils de lecture :

Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Annexe IV ; Valentin (16.1), Chap. VIII ; Jackson (7.5), Chap. 4 et 16.

Complément F_X

Evolution de deux moments cinétiques J_1 et J_2 couplés par une interaction $a\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$

1 Rappels classiques 1100

1-a Équations du mouvement 1100

1-b Mouvement de $\mathcal{J}_1$ et $\mathcal{J}_2$ 1101

2 Equations d'évolution des valeurs moyennes quantiques $\langle \mathbf{J}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{J}_2 \rangle$ 1102

2-a Calcul de $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_1 \rangle$ et $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_2 \rangle$ 1102

2-b Discussion physique 1102

3 Cas particulier de deux spins 1/2 1103

3-a Etats stationnaires du système des deux spins 1103

3-b Calcul de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ 1103

3-c Discussion physique. Polarisation des transitions dipolaires magnétiques 1105

4 Etude d'un modèle simple de collision entre deux spins 1/2 1108

4-a Description du modèle 1108

4-b Etat du système après la collision 1109

4-c Discussion physique. Corrélation introduite par la collision entre les deux spins 1110

En physique, on a souvent à étudier l'effet d'un couplage entre deux moments cinétiques partiels $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ d'un système : $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ peuvent, par exemple, être les moments cinétiques de deux électrons d'un atome, ou encore le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin d'un électron. En présence d'un tel couplage, $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ ne sont plus des constantes du mouvement ; seul :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \tag{1}$$

commute avec l'hamiltonien total du système.

Nous supposerons que le terme de l'hamiltonien qui introduit un couplage entre $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ a la forme simple :

$$W = a\,\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 \tag{2}$$

où a est une constante réelle. Une telle situation se rencontre très fréquemment en physique atomique. Nous en verrons de nombreux exemples au Chapitre XII, lorsque nous utiliserons la théorie des perturbations pour étudier l'effet, sur le spectre de l'atome d'hydrogène, des interactions dépendant du spin de l'électron ou du proton. Lorsque le couplage a la forme (2), la théorie classique prévoit que les moments cinétiques classiques $\mathcal{J}_1$ et $\mathcal{J}_2$ précessent autour de leur résultante (leur somme) $\mathcal{J}$ avec une vitesse angulaire proportionnelle à la constante a (*cf.* § 1). Ce résultat est à la base du “modèle vectoriel” de l'atome qui a joué un rôle historique très

important dans le développement de la physique atomique. Dans ce complément nous montrons comment on peut, connaissant les états propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z, étudier le mouvement des valeurs moyennes $\langle \mathbf{J}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{J}_2 \rangle$ et retrouver, au moins en partie, les résultats du modèle vectoriel de l'atome (§§ 2 et 3). De plus, cette étude nous permettra de préciser dans des cas simples la polarisation des ondes électromagnétiques émises ou absorbées au cours de transitions dipolaires magnétiques. Nous aborderons enfin (§ 4) le cas où les deux moments cinétiques $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ ne sont pas couplés en permanence, mais seulement pendant le temps que dure une collision, ce qui nous amènera à illustrer sur un cas très simple la notion importante de corrélation entre deux systèmes.

1. Rappels classiques

1-a. Équations du mouvement

Si θ est l'angle entre les moments cinétiques classiques $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ (Fig. 1), l'énergie de couplage s'écrit :

$$\mathcal{W} = a\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \cdot \boldsymbol{\mathcal{J}}_2 = a\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2 \cos\theta \tag{3}$$

Soit $\mathcal{H}_0$ l'énergie du système global en l'absence de couplage [$\mathcal{H}_0$ peut représenter par exemple la somme des énergies cinétiques de rotation des systèmes (1) et (2)]. Nous supposerons :

$$\mathcal{W} \ll \mathcal{H}_0 \tag{4}$$

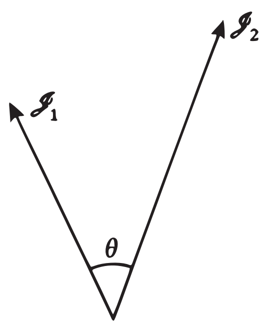


FIGURE *1 – Deux moments cinétiques classiques $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ couplés par une interaction $\mathcal{W} = a\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \cdot \boldsymbol{\mathcal{J}}_2 = a\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2 \cos\theta$.*

Calculons le moment $\boldsymbol{\mathcal{M}}_1$ des forces agissant sur le système (1). Soit $\mathbf{u}$ un vecteur unitaire, $\mathrm{d}\mathcal{W}$ la variation de l'énergie de couplage lorsqu'on tourne le système (1) d'un angle $\mathrm{d}\alpha$ autour de $\mathbf{u}$. On sait (théorème des travaux virtuels) que :

$$\boldsymbol{\mathcal{M}}_1 \cdot \mathbf{u} = -\frac{\mathrm{d}\mathcal{W}}{\mathrm{d}\alpha} \tag{5}$$

Un calcul simple permet alors d'obtenir à partir de (3) et 5) :

$$\boldsymbol{\mathcal{M}}_1 = -a\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_2 \tag{6a}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{M}}_2 = -a\boldsymbol{\mathcal{J}}_2 \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \tag{6b}$$

et par suite :

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathcal{J}}_1}{\mathrm{d}t} = -a\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_2 \tag{7a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathcal{J}}_2}{\mathrm{d}t} = -a\boldsymbol{\mathcal{J}}_2 \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \tag{7b}$$

1-b. Mouvement de $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$

En ajoutant (7a) et (7b), on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 + \boldsymbol{\mathcal{J}}_2) = \mathbf{0} \tag{8}$$

ce qui montre bien que le moment cinétique total $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 + \boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ est une constante du mouvement. D'autre part, on déduit aisément de (7a) et (7b) que :

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathcal{J}}_1}{\mathrm{d}t}\right) = \boldsymbol{\mathcal{J}}_2 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mathcal{J}}_2}{\mathrm{d}t}\right) = 0 \tag{9}$$

et :

$$\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \cdot \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathcal{J}}_2\right) + \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathcal{J}}_1\right) \cdot \boldsymbol{\mathcal{J}}_2 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \cdot \boldsymbol{\mathcal{J}}_2\right) = 0 \tag{10}$$

L'angle θ entre $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$, de même que les modules de $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$, restent donc constants au cours du temps. Enfin :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 = a\boldsymbol{\mathcal{J}}_2 \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_1 = a(\boldsymbol{\mathcal{J}} - \boldsymbol{\mathcal{J}}_1) \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_1 = a\boldsymbol{\mathcal{J}} \times \boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \tag{11}$$

Comme $\boldsymbol{\mathcal{J}} = \boldsymbol{\mathcal{J}}_1 + \boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ est constant, l'équation précédente montre que $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ précesse autour de $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ avec une vitesse angulaire égale à $a|\boldsymbol{\mathcal{J}}|$ (Fig. 2).

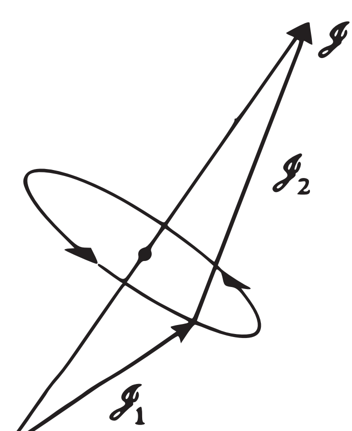


FIGURE *2 – Sous l'effet du couplage $\mathcal{W} = a\boldsymbol{\mathcal{J}}_1 \cdot \boldsymbol{\mathcal{J}}_2$, les moments cinétiques $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ précessent autour de leur résultante (leur somme) $\boldsymbol{\mathcal{J}}$, qui est une constante du mouvement.*

Sous l'effet du couplage, $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}_2$ précessent donc autour de leur résultante $\boldsymbol{\mathcal{J}}$ avec une vitesse angulaire proportionnelle à $|\boldsymbol{\mathcal{J}}|$ et à la constante de couplage a.

2. Equations d'évolution des valeurs moyennes quantiques $\langle \mathbf{J}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{J}_2 \rangle$

2-a. Calcul de $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_1 \rangle$ et $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_2 \rangle$

Rappelons tout d'abord que, si A est une observable d'un système quantique d'hamiltonien H, on a (*cf.* Chap. III, § D-1-d) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A \rangle(t) = \frac{1}{i\hbar}\langle [A, H] \rangle (t) \tag{12}$$

Dans le cas présent, l'hamiltonien H est égal à :

$$H = H_0 + W \tag{13}$$

où H_0 est la somme des énergies des systèmes (1) et (2), et W le couplage entre $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ donné en (2). En l'absence d'un tel couplage, $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ sont des constantes du mouvement (ils commutent avec H_0) ; donc, en présence du couplage, on aura simplement :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_1 \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\mathbf{J}_1, W] \rangle = \frac{a}{i\hbar}\langle [\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2] \rangle \tag{14}$$

et une expression analogue pour $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_2 \rangle$. Le calcul du commutateur figurant dans la relation (14) ne présente aucune difficulté. En effet, on a par exemple :

$$\begin{aligned} [J_{1x}, \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2] &= [J_{1x}, J_{1y}J_{2y}] + [J_{1x}, J_{1z}J_{2z}] \\ &= i\hbar J_{1z}J_{2y} - i\hbar J_{1y}J_{2z} \\ &= -i\hbar(\mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_2)_x \end{aligned} \tag{15}$$

On en déduit finalement que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_1 \rangle = -a\langle \mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_2 \rangle \tag{16a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_2 \rangle = -a\langle \mathbf{J}_2 \times \mathbf{J}_1 \rangle \tag{16b}$$

2-b. Discussion physique

On notera la grande analogie qui existe entre les formules (7a) et (7b) d'une part et les formules (16a) et (16b) d'autre part. En ajoutant (16a) et (16b), on retrouve que $\mathbf{J}$ est une constante du mouvement, puisque :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_1 \rangle + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J}_2 \rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{J} \rangle = \mathbf{0} \tag{17}$$

Il faut cependant prendre garde au fait qu'en général :

$$\langle \mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_2 \rangle \neq \langle \mathbf{J}_1 \rangle \times \langle \mathbf{J}_2 \rangle \tag{18}$$

Le mouvement des valeurs moyennes n'est donc pas forcément identique au mouvement classique. Pour préciser ce point, nous allons étudier maintenant plus en détail un cas particulier : celui où $\mathbf{J}_1$ et $\mathbf{J}_2$ sont deux spins 1/2 que nous noterons $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$.

3. Cas particulier de deux spins 1/2

L'évolution d'un système quantique se calcule aisément dans la base des états propres de l'hamiltonien de ce système. Aussi allons-nous commencer par déterminer les états stationnaires du système des deux spins.

3-a. Etats stationnaires du système des deux spins

Soit :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \tag{19}$$

le spin total. En élevant au carré les deux membres de (19), il vient :

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{20}$$

ce qui permet d'écrire W sous la forme :

$$W = a\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{a}{2}\left[\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2\right] = \frac{a}{2}\left[\mathbf{S}^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right] \tag{21}$$

(tous les vecteurs de l'espace des états sont vecteurs propres de $\mathbf{S}_1^2$ et $\mathbf{S}_2^2$ avec la valeur propre $3\hbar^2/4$).

En l'absence de couplage, l'hamiltonien H_0 du système est diagonal aussi bien dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ (avec $\varepsilon_1 = \pm$, $\varepsilon_2 = \pm$) des états propres de S_{1z} et S_{2z} que dans la base $\{|S, M\rangle\}$ (avec $S = 0$ ou 1, $-S \leq M \leq +S$) des états propres de $\mathbf{S}^2$ et S_z ; les différents vecteurs $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ ou $|S, M\rangle$ sont vecteurs propres de H_0 avec la même valeur propre que nous prendrons pour zéro des énergies.

Lorsqu'on tient compte du couplage W, on voit sur la formule (21) que l'hamiltonien total $H = H_0 + W$ n'est plus diagonal dans la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$. Par contre, on peut écrire :

$$(H_0 + W)|S, M\rangle = \frac{a\hbar^2}{2}\left[S(S+1) - \frac{3}{2}\right]|S, M\rangle \tag{22}$$

Les états stationnaires du système des deux spins se séparent donc en deux niveaux (Fig. 3) : le niveau $S = 1$, dégénéré trois fois, d'énergie $E_1 = a\hbar^2/4$; le niveau $S = 0$, non dégénéré, d'énergie $E_0 = -3a\hbar^2/4$. L'écart entre les deux niveaux est égal à $a\hbar^2$. Si nous posons :

$$a\hbar^2 = \hbar\Omega \tag{23}$$

$\Omega/2\pi$ est l'unique fréquence de Bohr non nulle du système des deux spins.

3-b. Calcul de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$

Pour obtenir le mouvement effectué par $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$, il faut d'abord calculer les matrices représentant S_{1x}, S_{1y} et S_{1z} (ou plus simplement S_{1z} et $S_{1+} = S_{1x} + iS_{1y}$) dans la base $\{|S, M\rangle\}$ des états stationnaires. En utilisant les expressions (B-22) et (B-23) du Chapitre X qui donnent le dévelopement des états $|S, M\rangle$ sur la base

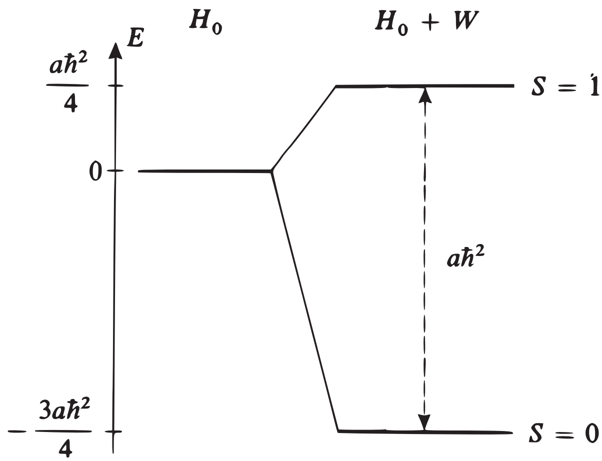


FIGURE *3 – Niveaux d'énergie d'un système de deux spins 1/2. Sur la partie gauche de la figure, le couplage est supposé nul, et on obtient un seul niveau quatre fois dégénéré. L'effet du couplage $W = a\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ est de faire apparaître deux niveaux distincts, séparés par l'énergie $a\hbar^2$: le niveau triplet ($S = 1$, trois fois dégénéré) et le niveau singulet ($S = 0$, non dégénéré).*

$\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$, il est possible de calculer simplement l'action de S_{1z} ou S_{1+} sur les kets $|S, M\rangle$. Il vient ainsi :

$$\begin{cases} S_{1z}|1,1\rangle = \dfrac{\hbar}{2}|1,1\rangle \\ S_{1z}|1,0\rangle = \dfrac{\hbar}{2}|0,0\rangle \\ S_{1z}|1,-1\rangle = -\dfrac{\hbar}{2}|1,-1\rangle \\ S_{1z}|0,0\rangle = \dfrac{\hbar}{2}|1,0\rangle \end{cases} \tag{24}$$

et :

$$\begin{cases} S_{1+}|1,1\rangle = 0 \\ S_{1+}|1,0\rangle = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}|1,1\rangle \\ S_{1+}|1,-1\rangle = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}(|1,0\rangle + |0,0\rangle) \\ S_{1+}|0,0\rangle = -\dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}|1,1\rangle \end{cases} \tag{25}$$

On en déduit immédiatement les matrices représentant S_{1z} et S_{1+} dans la base des quatre états $|S, M\rangle$ rangés dans l'ordre $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|1,-1\rangle$ et $|0,0\rangle$:

$$(S_{1z}) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{26}$$

$$(S_{1+}) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{27}$$

Remarque:

On peut vérifier aisément que les restrictions au sous-espace $S = 1$ des matrices S_{1z} et S_{1+} sont respectivement proportionnelles (avec le même coefficient de proportionnalité) aux matrices représentant S_z et S_+ dans le même sous-espace. Ce résultat était prévisible à partir du théorème de Wigner-Eckart relatif aux opérateurs vectoriels (*cf.* Complément D_X).

Soit :

$$|\psi(0)\rangle = \alpha|0,0\rangle + \beta_{-1}|1,-1\rangle + \beta_0|1,0\rangle + \beta_1|1,1\rangle \tag{28}$$

l'état du système à l'instant $t = 0$. On en déduit l'expression de $|\psi(t)\rangle$ (au facteur multiplicatif $\text{e}^{3ia\hbar t/4}$ près) :

$$|\psi(t)\rangle = \alpha|0,0\rangle + [\beta_{-1}|1,-1\rangle + \beta_0|1,0\rangle + \beta_1|1,1\rangle]\,\text{e}^{-i\Omega t} \tag{29}$$

Il est facile alors d'obtenir à partir de (26) et (27) :

$$\begin{aligned} \langle S_{1z}\rangle(t) &= \langle\psi(t) \mid S_{1z} \mid \psi(t)\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2}\left[|\beta_1|^2 - |\beta_{-1}|^2 + \text{e}^{i\Omega t}\,\alpha\beta_0^* + \text{e}^{-i\Omega t}\,\alpha^*\beta_0\right] \end{aligned} \tag{30}$$

$$\begin{aligned} \langle S_{1+}\rangle(t) &= \langle\psi(t) \mid S_{1+} \mid \psi(t)\rangle \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\left[\beta_1^*\beta_0 + \beta_0^*\beta_{-1} - \text{e}^{i\Omega t}\,\beta_1^*\alpha + \text{e}^{-i\Omega t}\,\alpha^*\beta_{-1}\right] \end{aligned} \tag{31}$$

Les valeurs moyennes $\langle S_{1x}\rangle(t)$ et $\langle S_{1y}\rangle(t)$ s'expriment à partir de $\langle S_{1+}\rangle(t)$:

$$\langle S_{1x}\rangle(t) = \text{Re}\,\langle S_{1+}\rangle(t) \tag{32}$$

$$\langle S_{1y}\rangle(t) = \text{Im}\,\langle S_{1+}\rangle(t) \tag{33}$$

Des calculs analogues permettent d'obtenir les trois composantes de $\langle \mathbf{S}_2\rangle(t)$.

3-c. Discussion physique. Polarisation des transitions dipolaires magnétiques

L'étude du mouvement de $\langle \mathbf{S}_1\rangle(t)$ n'est pas seulement intéressante pour confronter le modèle vectoriel de l'atome aux prédictions de la mécanique quantique. Elle permet également de préciser la polarisation des ondes électromagnétiques émises par suite du mouvement de $\langle \mathbf{S}_1\rangle(t)$.

La fréquence de Bohr $\Omega/2\pi$ apparaît dans l'évolution de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle (t)$ par suite de l'existence d'éléments de matrice non nuls de S_{1x}, S_{1y} ou S_{1z} entre l'état $|0,0\rangle$ et l'un des états $|1,M\rangle$ (avec $M = -1, 0, +1$). Dans la formule (28) ou (29) nous commencerons par supposer que, α étant non nul, l'un seulement des trois coefficients β_{-1}, β_0 ou β_1 est différent de zéro. L'étude, dans les trois cas correspondants, du mouvement de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle (t)$ nous permettra ainsi de préciser la polarisation du rayonnement associé aux trois transitions dipolaires magnétiques :

$$|0,0\rangle \leftrightarrow |1,0\rangle, \quad |0,0\rangle \leftrightarrow |1,1\rangle \quad \text{et} \quad |0,0\rangle \leftrightarrow |1,-1\rangle$$

On peut toujours prendre α réel ; nous poserons :

$$\beta_M = |\beta_M| \mathrm{e}^{i\varphi_M} \quad (M = -1, 0, 1) \tag{34}$$

Remarque:

En fait, les ondes électromagnétiques sont rayonnées par les moments magnétiques $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ associés à $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ (d'où le nom de transitions dipolaires magnétiques) ; $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ sont respectivement proportionnels à $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$. En toute rigueur, il faudrait donc étudier l'évolution de $\langle \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 \rangle (t)$. Nous supposons ici $\langle \mathbf{M}_1 \rangle \gg \langle \mathbf{M}_2 \rangle$. Une telle situation est réalisée par exemple dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène : la structure hyperfine de cet état est due au couplage entre le spin de l'électron et celui du proton (*cf.* Chap. XII, § D) ; mais le moment magnétique du spin de l'électron est beaucoup plus grand que celui du proton, de sorte que l'émission et l'absorption d'ondes électromagnétiques à la fréquence de la transition hyperfine sont essentiellement déterminées par le mouvement du spin électronique. Le fait de tenir compte également de $\langle \mathbf{M}_2 \rangle$ compliquerait les calculs sans en modifier les conclusions.

α. *Transition* $|0,0\rangle \leftrightarrow |1,0\rangle \quad (\beta_1 = \beta_{-1} = 0)$

Si l'on prend $\beta_1 = \beta_{-1} = 0$ dans les formules (30), (31), (32) et (33), il vient :

$$\langle S_{1x} \rangle (t) = \langle S_{1y} \rangle (t) = 0$$

$$\langle S_{1z} \rangle (t) = \hbar\alpha \, |\beta_0| \cos(\Omega t - \varphi_0) \tag{35}$$

On vérifie d'autre part aisément que :

$$\langle S_x \rangle (t) = \langle S_y \rangle (t) = \langle S_z \rangle (t) = 0 \tag{36}$$

$\langle \mathbf{S}_1 \rangle (t)$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle (t)$ sont donc opposés en permanence et vibrent le long de Oz à la fréquence $\Omega/2\pi$ (Fig. 4).

Les ondes électromagnétiques émises par $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ ont donc un champ magnétique[1] polarisé linéairement le long de Oz ("polarisation π").

On voit sur cet exemple que $(\langle \mathbf{S}_1 \rangle)^2$ varie au cours du temps et n'est donc pas égal à $\langle \mathbf{S}_1^2 \rangle$ (qui est constant et vaut $3\hbar^2/4$). Il s'agit là d'une différence importante avec la situation classique étudiée au § 1 ci-dessus où $\boldsymbol{\mathcal{J}}_1$ évolue en gardant une longueur constante.

1. Comme il s'agit ici de transitions dipolaires magnétiques, nous nous intéressons au vecteur champ magnétique de l'onde rayonnée. Dans le cas d'une transition dipolaire électrique (*cf.* Complément D_{VII}, § 2-c), on s'intéresserait au contraire au champ électrique rayonné.

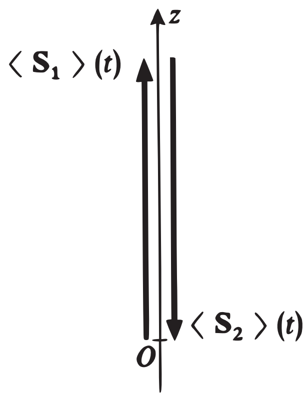


FIGURE *4* – *Si l'état du système des deux spins est une superposition des seuls états stationnaires* $|0,0\rangle$ *et* $|1,0\rangle$, $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ *et* $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$ *sont constamment opposés et vibrent le long de* Oz *à la fréquence* $\Omega/2\pi$.

β. *Transition* $|0,0\rangle \leftrightarrow |1,1\rangle$ $(\beta_0 = \beta_{-1} = 0)$

On trouve dans ce cas :

$$\begin{cases} \langle S_{1z} \rangle(t) = \dfrac{\hbar}{2}|\beta_1|^2 \\ \langle S_{1x} \rangle(t) = -\dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}\alpha|\beta_1|\cos(\Omega t - \varphi_1) \\ \langle S_{1y} \rangle(t) = -\dfrac{\hbar}{\sqrt{2}}\alpha|\beta_1|\sin(\Omega t - \varphi_1) \end{cases} \tag{37}$$

On vérifie d'autre part aisément que :

$$\begin{cases} \langle S_z \rangle(t) = \hbar|\beta_1|^2 \\ \langle S_x \rangle(t) = \langle S_y \rangle(t) = 0 \end{cases} \tag{38}$$

On en déduit (Fig. 5) que $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle(t)$ précessent, autour de leur résultante $\langle \mathbf{S} \rangle$ qui est parallèle à Oz, à la vitesse angulaire Ω dans le sens circulaire droit. Les ondes électromagnétiques émises par $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ ont dans ce cas une polarisation circulaire droite ("polarisation σ_+").

On notera qu'ici le mouvement obtenu pour les valeurs moyennes $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$ est le mouvement classique.

γ. *Transition* $|0,0\rangle \leftrightarrow |1,-1\rangle$ $(\beta_0 = \beta_1 = 0)$

Les calculs sont très analogues à ceux du paragraphe précédent et conduisent au résultat suivant (Fig. 6) : $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle(t)$ précessent autour de Oz, toujours à la vitesse angulaire Ω, mais dans le sens circulaire gauche. Il faut noter que $\langle S_z \rangle = -\hbar|\beta_{-1}|^2$ est maintenant négatif de sorte que, si le sens de la précession de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$ vis-à-vis de Oz a changé par rapport au cas précédent, il reste le même vis-à-vis de $\langle \mathbf{S} \rangle$. Les ondes électromagnétiques émises par $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ sont maintenant circulaires gauches ("polarisation σ_-").

δ. *Cas général*

Dans le cas général (α, β_{-1}, β_0 et β_1 quelconques), on voit sur les formules (30), (31), (32) et (33) que les composantes de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ sur les trois axes comportent

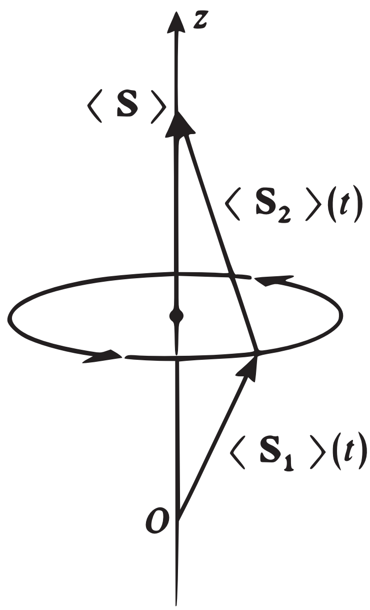


FIGURE 5 – *Si l'état du système des deux spins est une superposition des seuls états stationnaires* $|0,0\rangle$ *et* $|1,1\rangle$, $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ *et* $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$ *précessent dans le sens direct autour de leur résultante* $\langle \mathbf{S} \rangle$, *avec la vitesse angulaire* Ω.

une partie statique et une partie modulée à la fréquence $\Omega/2\pi$. Comme ces trois mouvements projetés sont des mouvements sinusoïdaux de même fréquence, l'extrémité de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ décrit une ellipse dans l'espace. La somme

$$\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t) + \langle \mathbf{S}_2 \rangle(t) = \langle \mathbf{S} \rangle$$

restant constante, l'extrémité de $\langle \mathbf{S}_2 \rangle(t)$ décrit elle-aussi une ellipse (Fig. 7).

On ne retrouve ainsi dans le cas général qu'une partie des résultats du modèle vectoriel de l'atome, à savoir que $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ et $\langle \mathbf{S}_2 \rangle(t)$ précessent autour de $\langle \mathbf{S} \rangle$ d'autant plus rapidement que la constante de couplage a est plus grande. Par contre, comme nous l'avons vu clairement dans le cas particulier étudié au § 3-c-α, $|\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)|$ n'est pas constant et l'extrémité de $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ ne décrit pas un cercle dans le cas général.

4. Etude d'un modèle simple de collision entre deux spins 1/2

4-a. Description du modèle

Considérons deux particules de spin 1/2, dont nous traiterons classiquement les degrés de liberté externes et quantiquement les degrés de liberté de spin. Nous supposerons que leurs trajectoires sont rectilignes (Fig. 8), et que l'interaction entre les deux spins $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ est de la forme $W = a\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, la constante de couplage a étant une fonction rapidement décroissante de la distance r qui sépare les deux particules.

Comme r varie au cours du temps, il en est de même de a. L'allure des variations de a avec t est représentée sur la Figure 9 ; le maximum correspond à l'instant où la distance entre les deux particules est minimale. Pour simplifier les raisonnements, nous remplacerons la courbe de la Figure 9 par celle de la Figure 10.

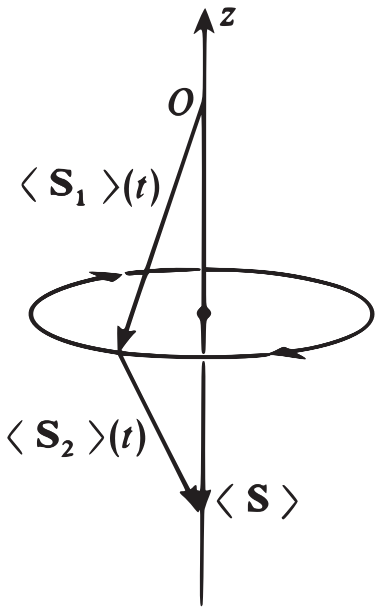


FIGURE 6 – *Si l'état du système des deux spins est une superposition des seuls états stationnaires* $|0,0\rangle$ *et* $|1,-1\rangle$, $\langle\mathbf{S}_1\rangle$ *et* $\langle\mathbf{S}_2\rangle$ *précessent encore dans le sens direct à la vitesse angulaire* Ω *autour de leur résultante* $\langle\mathbf{S}\rangle$ *; cependant, celle-ci est maintenant de sens opposé à* Oz.

Le problème que nous nous posons est le suivant : avant la collision, c'est-à-dire à $t = -\infty$, l'état de spin du système des deux particules est :

$$|\psi(-\infty)\rangle = |+,-\rangle \tag{39}$$

Quel est l'état $|\psi(+\infty)\rangle$ du système après la collision ?

4-b. Etat du système après la collision

Comme l'hamiltonien est nul pour $t < 0$, on a :

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= |\psi(-\infty)\rangle = |+,-\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|1,0\rangle + |0,0\rangle\right] \end{aligned} \tag{40}$$

Les résultats du paragraphe précédent concernant les états propres et valeurs propres de $W = a\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ sont applicables entre les instants 0 et T (fin de la collision) et permettent de calculer $|\psi(T)\rangle$:

$$|\psi(T)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|1,0\rangle \mathrm{e}^{-iE_1T/\hbar} + |0,0\rangle \mathrm{e}^{-iE_0T/\hbar}\right] \tag{41}$$

En multipliant (41) par le facteur de phase global $\mathrm{e}^{i(E_0+E_1)T/2\hbar}$ sans importance physique, en posant $E_1 - E_0 = \hbar\Omega$ [*cf.* formule (23)] et en revenant à la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$, on trouve :

$$|\psi(T)\rangle = \cos\frac{\Omega T}{2}|+,-\rangle - i\sin\frac{\Omega T}{2}|-,+\rangle \tag{42}$$

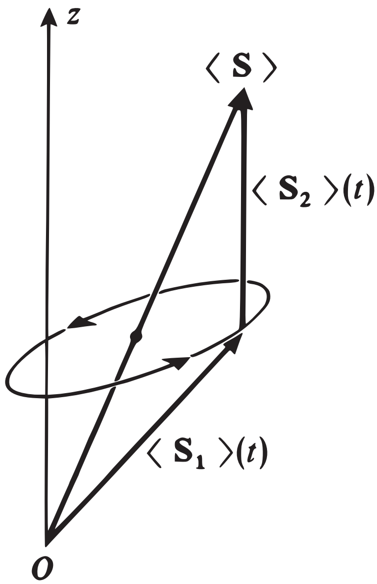


FIGURE 7 – *Mouvement de* $\langle \mathbf{S}_1 \rangle(t)$ *et* $\langle \mathbf{S}_2 \rangle(t)$ *dans le cas général où l'état du système des deux spins est une superposition des quatre états stationnaires* $|0,0\rangle$, $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$ *et* $|1,-1\rangle$ *; la résultante* $\langle \mathbf{S} \rangle$ *est toujours constante, mais n'est plus forcément dirigée suivant* Oz *;* $\langle \mathbf{S}_1 \rangle$ *et* $\langle \mathbf{S}_2 \rangle$ *n'ont plus une longueur constante et leur extrémité décrit une ellipse.*

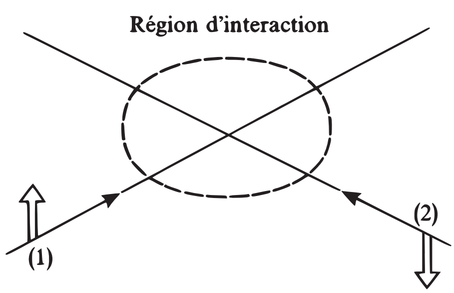


FIGURE 8 – *Collision entre deux particules (1) et (2) de spin 1/2 dont les variables orbitales peuvent être traitées classiquement ; l'état de spin de chaque particule est schématisé par une flèche double.*

Enfin, comme l'hamiltonien est nul pour $t > T$, on a :

$$|\psi(+\infty)\rangle = |\psi(T)\rangle \tag{43}$$

Remarque:
On pourrait faire le calcul pour une fonction $a(t)$ quelconque du type de celle représentée sur la Figure 9. On trouverait alors qu'il faut remplacer dans la formule précédente $aT = \dfrac{\Omega T}{\hbar}$ par $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} a(t)\,\mathrm{d}t$ (*cf.* exercice 2 du Complément $\mathrm{E_{XIII}}$).

4-c. Discussion physique. Corrélation introduite par la collision entre les deux spins

Si la condition :

$$\frac{\Omega T}{2} = \frac{\pi}{2} + k\pi \quad , \quad k \text{ entier } \gtrless 0 \tag{44}$$

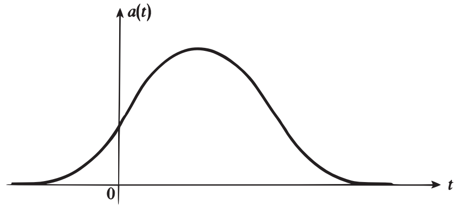


FIGURE *9 – Allure des variations de la constante de couplage $a(t)$ au cours de la collision.*

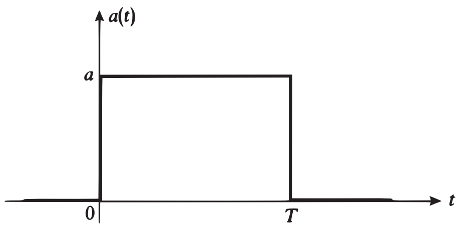


FIGURE *10 – Courbe simplifiée utilisée pour schématiser les variations de la constante de couplage $a(t)$ durant la collision.*

est réalisée, on voit à partir de (42) que :

$$|\psi(+\infty)\rangle = |-,+\rangle \tag{45}$$

L'orientation des deux spins s'est, dans ce cas, échangée au cours de la collision.

Par contre, si :

$$\frac{\Omega T}{2} = k\pi \quad , \quad k \text{ entier } \gtrless 0 \tag{46}$$

on trouve que :

$$|\psi(+\infty)\rangle = |+,-\rangle = |\psi(-\infty)\rangle \tag{47}$$

La collision ne se traduit dans ce cas par aucun effet sur l'orientation des spins.

Pour les autres valeurs de T, on a :

$$|\psi(+\infty)\rangle = \alpha|+,-\rangle + \beta|-,+\rangle \tag{48}$$

avec α et β simultanément non nuls. L'état du système des deux spins a été transformé par la collision en une superposition linéaire des deux états $|+,-\rangle$ et $|-,+\rangle$; $|\psi(+\infty)\rangle$ *n'est donc plus un produit tensoriel*, alors que $|\psi(-\infty)\rangle$ l'était : l'interaction entre les deux spins a introduit entre eux des *corrélations.*

Pour le voir, analysons une expérience où, après la collision, un observateur [observateur (1)] mesure S_{1z}. D'après la formule (48) donnant $|\psi(+\infty)\rangle$, il a la probabilité $|\alpha|^2$ de trouver $+\hbar/2$, $|\beta|^2$ de trouver $-\hbar/2$ [d'après (42), $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$] ; supposons qu'il trouve $-\hbar/2$. Immédiatement après cette mesure, l'état du système global est, d'après le postulat de réduction du paquet d'ondes, $|-,+\rangle$. Si, à ce moment, un deuxième observateur [observateur (2)] mesure S_{2z}, il trouvera à coup sûr $+\hbar/2$. De même, on peut montrer aisément que si l'observateur (1) obtient le résultat $+\hbar/2$, l'observateur (2) trouve ensuite $-\hbar/2$ à coup sûr. Ainsi, le résultat obtenu par l'observateur (1) influe de façon essentielle sur le résultat qu'obtiendra ensuite

l'observateur (2), même si au moment de ces deux mesures les particules sont extrêmement éloignées l'une de l'autre. Ce résultat apparemment paradoxal (paradoxe de Einstein, Podolsky et Rosen, *cf.* Chap. XXI, § F) reflète l'existence d'une forte corrélation entre les deux spins qui est apparue par suite de leur interaction au cours de la collision.

Notons enfin que si l'on s'intéresse à l'un des deux spins seulement, il est impossible de décrire son état après la collision par un vecteur d'état puisque, d'après la formule (48), $|\psi(+\infty)\rangle$ n'est pas un produit tensoriel. En fait, le spin (1) par exemple ne peut dans ce cas être décrit que par un opérateur densité (*cf.* Complément E_{III}). Soit :

$$\rho = |\psi(+\infty)\rangle \langle\psi(+\infty)| \tag{49}$$

l'opérateur densité du système global des deux spins. D'après les résultats du Complément E_{III} (§ 5-b), l'opérateur densité du spin (1) s'obtient en prenant la trace partielle de ρ par rapport aux variables du spin (2) :

$$\rho(1) = \text{Tr}_2\, \rho \tag{50}$$

De même :

$$\rho(2) = \text{Tr}_1\, \rho \tag{51}$$

Il est facile de calculer, à partir de l'expression (48) de $|\psi(+\infty)\rangle$, la matrice représentant ρ dans la base des quatre états $\{|+,+\rangle, |+,-\rangle, |-,+\rangle, |-,-\rangle\}$ rangés dans cet ordre ; on trouve :

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |\alpha|^2 & \alpha\beta^* & 0 \\ 0 & \beta\alpha^* & |\beta|^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{52}$$

En appliquant (50) et (51), on obtient alors :

$$\rho(1) = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix} \tag{53}$$

$$\rho(2) = \begin{pmatrix} |\beta|^2 & 0 \\ 0 & |\alpha|^2 \end{pmatrix} \tag{54}$$

A partir des expressions (53) et (54), on peut former :

$$\rho' = \rho(1) \otimes \rho(2) \tag{55}$$

dont la matrice représentative s'écrit :

$$\rho' = \begin{pmatrix} |\alpha|^2\,|\beta|^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |\alpha|^4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & |\beta|^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & |\alpha|^2\,|\beta|^2 \end{pmatrix} \tag{56}$$

On constate que ρ' est différent de ρ, ce qui traduit bien l'existence de corrélations entre les deux spins.

Références et conseils de lecture :

Modèle vectoriel de l'Atome : Eisberg et Resnick (1.3), Chap. 8, § 5 ; Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XVI, § 3B et XVII, §§ 3E et 4C.

Paradoxe d'Einstein, Podolsky, Rosen : voir références du Complément D_{III}.

Complément G_X

Exercices

1. On considère un atome de deutérium (constitué par un noyau de spin $I = 1$ et un électron). Le moment cinétique électronique est $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, où $\mathbf{L}$ est le moment cinétique orbital de l'électron et $\mathbf{S}$ son spin ; le moment cinétique total de l'atome est $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$, où $\mathbf{I}$ est le spin du noyau. Les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et $\mathbf{F}^2$ sont désignées respectivement par $J(J+1)\hbar^2$ et $F(F+1)\hbar^2$.

a. Quelles sont les valeurs possibles des nombres quantiques J et F pour un atome de deutérium dans le niveau fondamental $1s$?

b. Même question pour un atome de deutérium dans le niveau excité $2p$.

2. Le noyau de l'atome d'hydrogène est un proton de spin $I = 1/2$.

a. Quelles sont, avec les notations de l'exercice précédent, les valeurs possibles des nombres quantiques J et F pour un atome d'hydrogène dans le niveau $2p$?

b. Soient $\{|n, l, m\rangle\}$ les états stationnaires de l'hamiltonien H_0 de l'atome d'hydrogène étudié au § C du Chapitre VII.

Soit $\{|n, l, s, J, M_J\rangle\}$ la base obtenue en composant $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ pour former $\mathbf{J}$ ($M_J\hbar$ est la valeur propre de J_z), $\{|n, l, s, J, I, F, M_F\rangle\}$ la base obtenue en composant $\mathbf{J}$ et $\mathbf{I}$ pour former $\mathbf{F}$ ($M_F\hbar$ est la valeur propre de F_z).

L'opérateur moment magnétique de l'électron est :

$$\mathbf{M} = \mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})/\hbar$$

Dans chacune des multiplicités $\mathcal{E}(n = 2, l = 1, s = 1/2, J, I = 1/2, F)$ issues du niveau $2p$ et sous-tendues par les $2F + 1$ vecteurs

$$\left| n = 2, l = 1, s = \frac{1}{2}, J, I = \frac{1}{2}, F, M_F \right\rangle$$

correspondant à des valeurs fixées de J et F, on peut écrire d'après le théorème de projection (*cf.* Complément D_X, §§ 2-c et 3) :

$$\mathbf{M} = g_{JF}\,\mu_B\,\mathbf{F}/\hbar$$

Calculer les différentes valeurs possibles des facteurs de Landé g_{JF}, correspondant au niveau $2p$.

3. Soit un système constitué de deux particules de spin $1/2$, dont on ignore les variables orbitales. L'hamiltonien du système est :

$$H = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z}$$

où S_{1z} et S_{2z} sont les projections sur Oz des spins $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ des deux particules, ω_1 et ω_2 des constantes réelles.

a. L'état initial du système est, à l'instant $t = 0$:

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|+\,-\rangle + |-\,+\rangle\right]$$

(notations du § B du Chapitre X). A l'instant t, on mesure $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2)^2$. Quels résultats peut-on trouver, et avec quelles probabilités ?

b. Si l'état initial du système est quelconque, quelles sont les fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution de $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$? Même question pour $S_x = S_{1x} + S_{2x}$.

4. On considère une particule (a) de spin 3/2 pouvant se désintégrer en deux particules, (b) de spin 1/2 et (c) de spin 0. On se place dans le repère où (a) est au repos ; le moment cinétique total est conservé dans la désintégration.

a. Quelles valeurs peut prendre le moment cinétique orbital relatif des deux particules finales ? Montrer qu'il y a une seule valeur possible si la parité de l'état orbital relatif est fixée ; ce résultat resterait-il valable si le spin de la particule (a) était supérieur à 3/2 ?

b. On suppose que la particule (a) est initialement dans l'état de spin caractérisé par la valeur propre $m_a\hbar$ de la composante de son spin suivant Oz. On sait que l'état orbital final a une parité définie. Est-il possible de déterminer cette parité en mesurant les probabilités de trouver la particule (b) soit dans l'état $|+\rangle$, soit dans l'état $|-\rangle$? (on pourra utiliser les formules générales du Complément A_X, § 2).

5. Soit $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3$ le moment cinétique total de trois particules de spin 1/2 (dont on ignore les variables orbitales), $|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle$ les états propres communs à S_{1x}, S_{2z}, S_{3z}, de valeurs propres respectives $\varepsilon_1\,\hbar/2$, $\varepsilon_2\,\hbar/2$, $\varepsilon_3\,\hbar/2$. Donner, en fonction des kets $|\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3\rangle$, une base de vecteurs propres communs à $\mathbf{S}^2$ et S_z. Ces deux opérateurs forment-ils un E.C.O.C. ? (on commencera par composer deux des spins, puis le moment cinétique partiel ainsi obtenu avec le troisième).

6. Soient $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ les moments cinétiques intrinsèques de deux particules de spin 1/2, $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_2$ leurs observables de position, m_1 et m_2 leurs masses (on notera $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ la masse réduite). On suppose que l'interaction W entre les deux particules est de la forme :

$$W = U(R) + V(R)\frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{\hbar^2}$$

où $U(R)$ et $V(R)$ ne dépendent que de la distance $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ entre les particules.

a. Soit $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ le spin total des deux particules.

α. Montrer que :

$$P_1 = \frac{3}{4} + \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{\hbar^2}$$
$$P_0 = \frac{1}{4} - \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{\hbar^2}$$

sont les projecteurs sur les états de spin total $S = 1$ et $S = 0$ respectivement.

β. En déduire que $W = W_1(R)\,P_1 + W_0(R)\,P_0$, $W_1(R)$ et $W_0(R)$ étant deux fonctions de R que l'on exprimera à partir de $U(R)$ et $V(R)$.

b. Ecrire l'hamiltonien H de la "particule relative" dans le système du centre de masse ; on appellera $\mathbf{P}$ l'impulsion de cette particule relative. Montrer que H commute avec $\mathbf{S}^2$ et ne dépend pas de S_z. En déduire que l'on peut étudier séparément les états propres de H correspondant à $S = 1$ et à $S = 0$.

Montrer qu'on peut trouver des états propres de H, de valeur propre E, de la forme :

$$|\psi_E\rangle = \lambda_{00}\left|\varphi_E^0\right\rangle|S=0,M=0\rangle + \sum_{M=-1}^{+1}\lambda_{1M}\left|\varphi_E^1\right\rangle|S=1,M\rangle$$

où λ_{00} et λ_{1M} sont des constantes, $\left|\varphi_E^0\right\rangle$ et $\left|\varphi_E^1\right\rangle$ des kets de l'espace des états $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ de la particule relative ($M\hbar$ est la valeur propre de S_z). Ecrire les équations aux valeurs propres vérifiées par $\left|\varphi_E^0\right\rangle$ et $\left|\varphi_E^1\right\rangle$.

c. On veut étudier les collisions entre les deux particules considérées. Soit $E = \hbar^2k^2/2\mu$ l'énergie du système dans le repère lié au centre de masse. On suppose dans toute la suite que, avant la collision, l'une des particules est dans l'état de spin $|+\rangle$, l'autre dans l'état de spin $|-\rangle$. Soit $\left|\psi_k^{\uparrow\downarrow}\right\rangle$ l'état stationnaire de diffusion correspondant (*cf.* Chap. VIII, § B). Montrer que :

$$\left|\psi_k^{\uparrow\downarrow}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\varphi_k^0\right\rangle|S=0,M=0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\left|\varphi_k^1\right\rangle|S=1,M=0\rangle$$

où $\left|\varphi_k^0\right\rangle$ et $\left|\varphi_k^1\right\rangle$ sont les états stationnaires de diffusion pour une particule sans spin, de masse μ, diffusée respectivement par les potentiels $W_0(R)$ et $W_1(R)$.

d. Soient $f_0(\theta)$ et $f_1(\theta)$ les amplitudes de diffusion correspondant à $\left|\varphi_k^0\right\rangle$ et $\left|\varphi_k^1\right\rangle$. Calculer à partir de $f_0(\theta)$ et $f_1(\theta)$ la section efficace $\sigma_b(\theta)$ de diffusion des deux particules dans la direction θ avec basculement simultané des deux spins (le spin qui était dans l'état $|+\rangle$ se retrouve dans l'état $|-\rangle$ et réciproquement).

e. Soient δ_l^0 et δ_l^1 les déphasages des ondes partielles l associées respectivement à $W_0(R)$ et $W_1(R)$ (*cf.* Chap. VIII, § C-3). Montrer que la section efficace totale σ_b de diffusion avec basculement simultané des deux spins est égale à :

$$\sigma_b = \frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2(\delta_l^1 - \delta_l^0)$$

7. On appelle composantes standard d'un opérateur vectoriel $\mathbf{V}$ les trois opérateurs :

$$\begin{cases} V_1^{(1)} = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y) \\ V_0^{(1)} = V_z \\ V_{-1}^{(1)} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y) \end{cases}$$

A partir des composantes standard $V_p^{(1)}$ et $W_q^{(1)}$ de deux opérateurs vectoriels $\mathbf{V}$ et $\mathbf{W}$, on construit les opérateurs :

$$\left[V^{(1)} \otimes W^{(1)}\right]_M^{(K)} = \sum_p \sum_q \langle 1, 1; p, q \mid K, M \rangle \, V_p^{(1)} W_q^{(1)}$$

où les $\langle 1, 1; p, q \mid K, M \rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan intervenant dans la composition de deux moments cinétiques 1 (ces coefficients peuvent être obtenus à partir des résultats du § 1 du Complément A_X).

a. Montrer que $\left[V^{(1)} \otimes W^{(1)}\right]_0^{(0)}$ est proportionnel au produit scalaire $\mathbf{V} \cdot \mathbf{W}$ des deux opérateurs vectoriels.

b. Montrer que les trois opérateurs $\left[V^{(1)} \otimes W^{(1)}\right]_M^{(1)}$ sont proportionnels aux trois composantes standard de l'opérateur vectoriel $\mathbf{V} \times \mathbf{W}$.

c. Exprimer les cinq composantes $\left[V^{(1)} \otimes W^{(1)}\right]_M^{(2)}$ en fonction de V_z, $V_\pm = V_x \pm iV_y, , W_z, W_\pm = W_x \pm iW_y$.

d. On prend $\mathbf{V} = \mathbf{W} = \mathbf{R}$, où $\mathbf{R}$ est l'observable position d'une particule. Montrer que les cinq opérateurs $\left[R^{(1)} \otimes R^{(1)}\right]_M^{(2)}$ sont proportionnels aux cinq composantes Q_2^M de l'opérateur moment quadrupolaire électrique de cette particule [*cf.* formule (29) du Complément E_X].

e. On prend $\mathbf{V} = \mathbf{W} = \mathbf{L}$, où $\mathbf{L}$ est le moment cinétique orbital de la particule. Exprimer les cinq opérateurs $\left[L^{(1)} \otimes L^{(1)}\right]_M^{(2)}$ en fonction de L_z, L_+, L_-. Quelles sont les règles de sélection satisfaites par ces cinq opérateurs dans une base standard $\{|k, l, m\rangle\}$ d'états propres communs à $\mathbf{L}^2$ et L_z (en d'autres termes, à quelles conditions l'élément de matrice

$$\langle k, l, m| \left[L^{(1)} \otimes L^{(1)}\right]_M^{(2)} |k', l', m'\rangle$$

est-il non nul) ?

8. Opérateurs tensoriels irréductibles ; théorème de Wigner-Eckart

Les $2K+1$ opérateurs $T_Q^{(K)}$, avec K entier ≥ 0 et $Q = -K, -K+1, ... + K$, sont par définition les $2K+1$ composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre K s'ils vérifient les relations de commutation suivantes avec le moment

cinétique total $\mathbf{J}$ du système physique étudié :

$$\left[J_z, T_Q^{(K)}\right] = \hbar Q T_Q^{(K)} \tag{1}$$

$$\left[J_+, T_Q^{(K)}\right] = \hbar\sqrt{K(K+1) - Q(Q+1)}\,T_{Q+1}^{(K)} \tag{2}$$

$$\left[J_-, T_Q^{(K)}\right] = \hbar\sqrt{K(K+1) - Q(Q-1)}\,T_{Q-1}^{(K)} \tag{3}$$

a. Montrer qu'un opérateur scalaire est un opérateur tensoriel irréductible d'ordre $K = 0$, et que les trois composantes standard d'un opérateur vectoriel (*cf.* exercice 7) sont les composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre $K = 1$.

b. Soit $\{|k, J, M\rangle\}$ une base standard d'états propres communs à $\mathbf{J}^2$ et J_z. En écrivant que les deux membres de (1) ont les mêmes éléments de matrice entre $|k, J, M\rangle$ et $|k', J', M'\rangle$, montrer que $\left\langle k, J, M \mid T_Q^{(K)} \mid k', J', M'\right\rangle$ est nul si M est différent de $Q + M'$.

c. En procédant de même avec les deux relations (2) et (3), montrer que les $(2J+1)(2K+1)(2J'+1)$ éléments de matrice $\left\langle k, J, M \mid T_Q^{(K)} \mid k', J', M'\right\rangle$ correspondant à des valeurs fixées de k, J, K, k', J', vérifient des relations de récurrence identiques à celles satisfaites par les $(2J+1)(2K+1)(2J'+1)$ coefficients de Clebsch-Gordan $\langle J', K; M', Q \mid J, M\rangle$ (*cf.* Complément B_X, §§ 1-c1-c et 2) correspondant à des valeurs fixées de J, K, J'.

d. En déduire que :

$$\left\langle k, J, M \mid T_Q^{(K)} \mid k', J', M'\right\rangle = \alpha \langle J', K; M', Q \mid J, M\rangle \tag{4}$$

où α est une constante ne dépendant que de k, J, K, k', J', qu'il est d'usage d'écrire sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \left\langle k, J \parallel T^{(K)} \parallel k', J'\right\rangle$$

e. Montrer que, réciproquement, si $(2K+1)$ opérateurs $T_Q^{(K)}$ vérifient la relation (4) quels que soient $|k, J, M\rangle$ et $|k', J', M'\rangle$, ils satisfont aux relations (1), (2) et (3), c'est-à-dire constituent les $(2K+1)$ composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre K.

f. Montrer que, pour une particule sans spin, les opérateurs moments multipolaires électriques Q_l^m introduits dans le Complément E_X sont des opérateurs tensoriels irréductibles d'ordre l dans l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ de cette particule. Montrer de plus que, lorsqu'on tient compte des degrés de liberté de spin, les opérateurs Q_l^m demeurent des opérateurs tensoriels irréductibles dans l'espace des états $\mathcal{E}_{\mathbf{r}} \otimes \mathcal{E}_s$ ($\mathcal{E}_s$: espace des états de spin).

g. En déduire les règles de sélection satisfaites par les moments Q_l^m dans une base standard $\{|k, l, J, M_J\rangle\}$ obtenue en composant le moment cinétique orbital $\mathbf{L}$ et le spin $\mathbf{S}$ de la particule pour former le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ [on note $l(l+1)\hbar^2, J(J+1)\hbar^2$, $M_J\hbar$ les valeurs propres respectives de $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{J}^2$, J_z].

9. Soit $A_{Q_1}^{(K_1)}$ un opérateur tensoriel irréductible [exercice 8] d'ordre K_1 agissant dans un espace d'états $\mathcal{E}_1$; soit de même $B_{Q_2}^{(K_2)}$ un opérateur tensoriel irréductible d'ordre K_2 agissant dans un espace d'états $\mathcal{E}_2$. On construit à partir de $A_{Q_1}^{(K_1)}$ et $B_{Q_2}^{(K_2)}$ l'opérateur :

$$C_Q^{(K)} = \left[A^{(K_1)} \otimes B^{(K_2)}\right]_Q^{(K)} = \sum_{Q_1 Q_2} \langle K_1, K_2; Q_1, Q_2 \mid K, Q\rangle \, A_{Q_1}^{(K_1)} B_{Q_2}^{(K_2)}$$

a. En utilisant les relations de récurrence des coefficients de Clebsch-Gordan (*cf.* Complément B_X), montrer que les $C_Q^{(K)}$ vérifient avec le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ du système les relations de commutation (1), (2) et (3) de l'exercice 8 ; en déduire que les $C_Q^{(K)}$ sont les composantes d'un opérateur tensoriel irréductible d'ordre K.

b. Montrer que l'opérateur $\sum_Q (-1)^Q A_Q^{(K)} B_{-Q}^{(K)}$ est un opérateur scalaire (on pourra utiliser les résultats du § 3-d du Complément B_X).

10. Composition de trois moments cinétiques

Soient $\mathcal{E}(1)$, $\mathcal{E}(2)$, $\mathcal{E}(3)$ les espaces des états de trois systèmes (1), (2) et (3) de moments cinétiques $\mathbf{J}_1$, $\mathbf{J}_2$, $\mathbf{J}_3$. On notera $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_3$ le moment cinétique total. Soient $\{|k_a, j_a, m_a\rangle\}$, $\{|k_b, j_b, m_b\rangle\}$, $\{|k_c, j_c, m_c\rangle\}$ des bases standard de $\mathcal{E}(1)$, $\mathcal{E}(2)$, $\mathcal{E}(3)$ respectivement. Pour simplifier les notations on omettra, comme dans le Chapitre X, les indices k_a, k_b, k_c.

On s'intéresse aux états propres et valeurs propres du moment cinétique total dans le sous-espace $\mathcal{E}(j_a, j_b, j_c)$ sous-tendu par les kets :

$$\begin{aligned}&\{|j_a m_a\rangle\,|j_b m_b\rangle\,|j_c m_c\rangle\}\\ &-j_a \le m_a \le j_a \;\;,\;\; -j_b \le m_b \le j_b \;\;,\;\; -j_c \le m_c \le j_c\end{aligned} \tag{1}$$

On veut composer j_a, j_b, j_c pour former un état propre de $\mathbf{J}^2$ et J_z caractérisé par les nombres quantiques j_f et m_f. On notera :

$$|j_a, (j_b j_c) j_e; j_f m_f\rangle \tag{2}$$

un tel état propre normé obtenu en composant d'abord J_b et j_c pour former un moment cinétique j_e, puis en composant j_a *et* j_e pour former l'état $|j_f m_f\rangle$. On peut également composer d'abord j_a et j_b pour former j_g, puis composer j_g et j_c pour former un état normé $|j_f m_f\rangle$ que l'on notera :

$$|(j_a j_b) j_g, j_c; j_f m_f\rangle \tag{3}$$

a. Montrer que l'ensemble des kets (2) correspondant aux diverses valeurs possibles de j_e, j_f, m_f forme une base orthonormée dans $\mathcal{E}(j_a, j_b, j_c)$. Même question pour l'ensemble des kets (3) correspondant aux diverses valeurs de j_g, j_f, m_f.

b. Montrer, en utilisant les opérateurs de moment cinétique $J_\pm$, que le produit scalaire $\langle (j_a j_b) j_g, j_c; j_f m_f \mid j_a, (j_b j_c) j_e; j_f m_f\rangle$ ne dépend pas de m_f. On notera un tel produit scalaire $\langle (j_a j_b) j_g, j_c; j_f \mid j_a, (j_b j_c) j_e; j_f\rangle$.

c. Montrer que :

$$|j_a,(j_bj_c)j_e;j_fm_f\rangle = \sum_{j_g} \langle (j_aj_b)j_g, j_c; j_f \mid j_a, (j_bj_c)j_e; j_f\rangle \,|(j_a, j_b)j_g, j_c; j_fm_f\rangle \tag{4}$$

d. En utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan, écrire les développements des vecteurs (2) et (3) sur la base (1). En déduire que :

$$\sum_{m_e} \langle j_b, j_c; m_b, m_c \mid j_e, m_e\rangle \,\langle j_a, j_e; m_a, m_e \mid j_f, m_f\rangle = \sum_{j_gm_g} \langle j_a, j_b; m_a, m_b \mid j_g, m_g\rangle \,\langle j_g, j_c; m_g, m_c \mid j_f, m_f\rangle \times \langle (j_aj_b)j_g, j_c; j_f \mid j_a, (j_bj_c)j_e; j_f\rangle \tag{5}$$

e. A partir de l'égalité (5), établir, en utilisant les relations d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan, les égalités suivantes :

$$\sum_{m_am_bm_e} \langle j_b, j_c; m_b, m_c|j_e, m_e\rangle \,\langle j_a, j_e; m_a, m_e|j_f, m_f\rangle \,\langle j_d, m_d|j_a, j_b; m_a, m_b\rangle = \langle j_d, j_c; m_d, m_c|j_f, m_f\rangle \,\langle (j_aj_b)j_d, j_c; j_f|j_a, (j_bj_c)j_e; j_f\rangle \tag{6}$$

ainsi que :

$$\langle (j_aj_b)j_d, j_c; j_f \mid j_a, (j_bj_c)j_e; j_f\rangle = \frac{1}{2j_f+1} \sum_{m_am_bm_cm_dm_em_f} \langle j_b, j_c; m_b, m_c \mid j_e, m_e\rangle \times \langle j_a, j_e; m_a, m_e \mid j_f, m_f\rangle \,\langle j_d, m_d \mid j_a, j_b; m_a, m_b\rangle \,\langle j_f, m_f \mid j_d, j_c; m_d, m_c\rangle \tag{7}$$

Exercices 8 et 9 :

Références : voir références. du Complément D_X.

Exercice 10 :

Références : Edmonds (2.21), Chap. 6 ; Messiah (1.17), Chap. XIII, § 29 et App. C ; Rose (2.19), App. I.

Chapitre XI

Théorie des perturbations stationnaires

A Exposé de la méthode 1122

A-1 Position du problème 1122

A-2 Résolution approchée de l'équation aux valeurs propres de $H(\lambda)$ 1124

B Perturbation d'un niveau non dégénéré 1126

B-1 Corrections du premier ordre 1126

B-2 Corrections du deuxième ordre 1128

C Perturbation d'un niveau dégénéré 1130

L'étude quantique des systèmes physiques conservatifs (c'est-à-dire des systèmes dont l'hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps) est basée sur l'équation aux valeurs propres de l'opérateur hamiltonien. Nous avons ainsi rencontré, dans les chapitres précédents, deux exemples importants de systèmes physiques (oscillateur harmonique et atome d'hydrogène) dont l'hamiltonien est suffisamment simple pour que son équation aux valeurs propres puisse être résolue exactement. Cependant, ceci ne se produit que pour un très petit nombre de problèmes ; en général, l'équation est trop compliquée pour que l'on puisse trouver ses solutions sous forme analytique [1] : par exemple, on ne sait pas traiter exactement les atomes à plusieurs électrons, pas même celui d'hélium ; d'ailleurs, la théorie de l'atome d'hydrogène que nous avons développée au Chapitre VII (§ C) ne tient compte que de l'interaction électrostatique entre le proton et l'électron ; lorsqu'on ajoute à cette interaction principale des corrections d'origine relativiste (telles que les forces magnétiques), l'équation obtenue pour l'atome d'hydrogène lui-même n'est plus soluble analytiquement. Il faut alors avoir recours à une résolution numérique avec un ordinateur. Il existe cependant des *méthodes d'approximation* qui permettent, dans certains cas, d'obtenir analytiquement des solutions approchées de l'équation aux valeurs propres fondamentale. Nous allons étudier dans ce chapitre l'une de ces mé-

1. Bien entendu, ceci n'est pas spécial à la mécanique quantique ; dans tous les domaines de la physique, les problèmes que l'on sait traiter complètement de façon analytique sont très peu nombreux.

thodes, que l'on désigne sous le nom de "théorie des perturbations stationnaires »[2] (nous décrirons plus loin, au Chapitre XIII, la "théorie des perturbations dépendant du temps » ; il s'agira alors de traiter des systèmes dont l'hamiltonien comporte des termes dépendant explicitement du temps).

La théorie des perturbations stationnaires est très largement utilisée en physique quantique, car elle correspond très bien à la démarche habituelle des physiciens : dans l'étude d'un phénomène ou d'un système physique donné, on commence par dégager les effets principaux qui donnent à ce phénomène ou ce système sa physionomie générale ; lorsque celle-ci est ainsi comprise, on essaie d'expliquer les détails plus "fins" en tenant compte d'effets moins importants que l'on avait négligés en première approximation ; c'est dans le traitement de ces effets secondaires que l'on se sert couramment de la théorie des perturbations.

Dans le Chapitre XII, nous verrons par exemple l'importance de la théorie des perturbations en physique atomique : elle nous permettra de calculer les corrections relativistes dans le cas de l'atome d'hydrogène. De même, le Complément B_{XIV}, consacré à l'atome d'hélium, indique comment la théorie des perturbations permet de traiter les atomes à plusieurs électrons. De nombreux autres exemples d'application de la théorie des perturbations sont donnés dans les compléments de ce chapitre et de ceux qui suivent.

Mentionnons enfin une autre méthode d'approximation très utilisée, la méthode des variations, que nous présentons dans le Complément E_{XI}. Nous donnons un aperçu de ses applications en physique des solides (Complément F_{XI}) et en physique moléculaire (Complément G_{XI}).

A. Exposé de la méthode

A-1. Position du problème

La théorie des perturbations est applicable lorsque l'hamiltonien H du système étudié peut être mis sous la forme :

$$H = H_0 + W \tag{A-1}$$

où les états propres et valeurs propres de H_0 sont connus, et où W est petit devant H_0. L'opérateur H_0, indépendant du temps, est appelé "hamiltonien non perturbé », W la "perturbation ». Si W ne dépend pas du temps, on dit que l'on a affaire à une "perturbation stationnaire" ; c'est le cas que nous envisageons dans ce chapitre (le cas des perturbations dépendant du temps sera étudié au Chapitre XIII). Le problème est donc de trouver les modifications apportées aux niveaux d'énergie du système et à ses états stationnaires par l'adjonction de la perturbation W.

Lorsque nous disons que W est petit devant H_0, cela signifie que les éléments de matrice de W sont petits[3] devant ceux de H_0. Pour mettre ce fait en évidence, nous allons supposer que W est proportionnel à un paramètre réel λ, sans dimension et petit devant 1 :

$$W = \lambda \hat{W} \quad \text{with} \quad \lambda \ll 1 \tag{A-2}$$

2. La théorie des perturbations existe également en mécanique classique, et son principe est tout à fait analogue à celui que nous allons indiquer ici.

3. De manière plus précise, le point important est que les éléments de matrice de W soient petits devant les différences entre valeurs propres de H_0 (*cf.* remarque du § B-1-b).

($\hat{W}$ étant un opérateur dont les éléments de matrice sont comparables à ceux de H_0). La théorie des perturbations consiste alors à développer les valeurs propres et états propres de H en puissances de λ et à ne conserver dans ces développements qu'un nombre fini de termes (souvent un ou deux seulement).

Nous supposons connus les états propres et valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé H_0. Nous supposerons de plus que *les énergies non perturbées forment un spectre discret*, et nous les repérerons par un indice entier p : E_p^0. Les états propres correspondants seront notés $|\varphi_p^i\rangle$, l'indice supplémentaire i permettant de distinguer, dans le cas d'une valeur propre E_p^0 dégénérée, les divers vecteurs d'une base orthonormée du sous-espace propre associé. Nous avons donc :

$$H_0|\varphi_p^i\rangle = E_p^0|\varphi_p^i\rangle \tag{A-3}$$

où l'ensemble des vecteurs $|\varphi_p^i\rangle$ forme une base orthonormée de l'espace des états :

$$\langle\varphi_p^i|\varphi_{p'}^{i'}\rangle = \delta_{pp'}\,\delta_{ii'} \tag{A-4a}$$

$$\sum_p \sum_i |\varphi_p^i\rangle\,\langle\varphi_p^i| = 1 \tag{A-4b}$$

Si l'on reporte (A-2) dans (A-1), on peut considérer l'hamiltonien du système comme dépendant de façon continue du paramètre λ qui caractérise l'intensité de la perturbation :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda\hat{W} \tag{A-5}$$

Lorsque λ est égal à zéro, $H(\lambda)$ coïncide avec l'hamiltonien non perturbé H_0. Les valeurs propres $E(\lambda)$ de $H(\lambda)$ dépendent en général de λ et la Figure 1 représente l'allure que peuvent avoir leurs variations en fonction de λ.

A chaque trait de la Figure 1 est associé un vecteur propre de $H(\lambda)$; pour une valeur donnée de λ, ces vecteurs forment une base de l'espace des états [$H(\lambda)$ est une observable]. Lorsque λ est très petit devant 1, les valeurs propres $E(\lambda)$ et les vecteurs propres $|\psi(\lambda)\rangle$ de $H(\lambda)$ restent très voisins de ceux de $H_0 = H(\lambda = 0)$, vers lesquels ils tendent lorsque $\lambda \longrightarrow 0$.

Il peut bien sûr se faire que $H(\lambda)$ ait une ou plusieurs valeurs propres dégénérées. Par exemple, sur la Figure 1, on a représenté par un double trait une énergie (celle qui tend vers E_4^0 lorsque $\lambda \longrightarrow 0$) deux fois dégénérée correspondant, quelle que soit la valeur de λ, à un sous-espace propre à deux dimensions. Il est également possible que plusieurs valeurs propres distinctes[4] $E(\lambda)$ tendent lorsque $\lambda \longrightarrow 0$ vers la même énergie non perturbée E_p^0 ; c'est par exemple le cas pour E_3^0 sur la Figure 1). Dans une telle situation, on dit que l'effet de la perturbation est de lever la dégénérescence de la valeur propre correspondante de H_0.

Dans le paragraphe suivant, nous allons résoudre de façon approchée l'équation aux valeurs propres de $H(\lambda)$ pour $\lambda \ll 1$ [bien entendu, nous supposons ici que l'on ne sait pas résoudre cette équation exactement, car sinon il ne serait pas nécessaire de faire appel à la théorie des perturbations pour trouver les états propres et valeurs propres de $H = H(\lambda)$].

4. Il n'est pas exclu que des dégénérescences supplémentaires apparaissent pour des valeurs particulières non nulles de λ (croisement en $\lambda = \lambda_1$ sur la Figure 1). Nous supposerons ici que λ est suffisamment petit pour qu'une telle éventualité ne se produise pas.

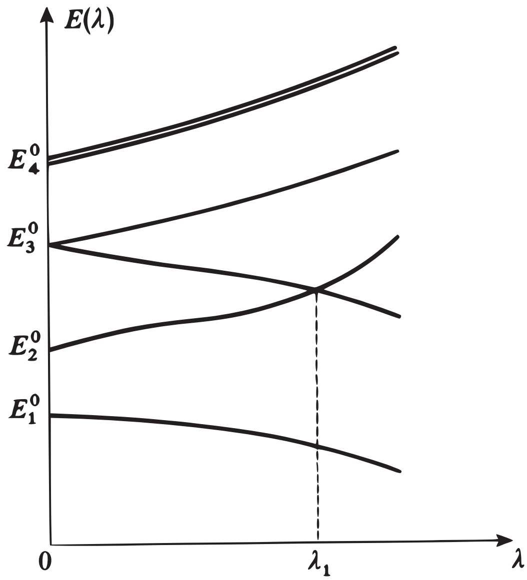


FIGURE *1 – Variations avec* λ *des valeurs propres* $E(\lambda)$ *de l'hamiltonien* $H(\lambda) = H_0 + \lambda\hat{W}$. *Chaque trait correspond à un état propre de* $H(\lambda)$. *Pour* $\lambda = 0$, *on obtient le spectre de* H_0. *On a supposé ici que les valeurs propres* E_3^0 *et* E_4^0 *sont doublement dégénérées ; l'application de la perturbation* $\lambda\hat{W}$ *lève la dégénérescence de* E_3^0, *mais non celle de* E_4^0. *Une dégénérescence supplémentaire, d'ordre deux, apparaît pour* $\lambda = \lambda_1$.

A-2. Résolution approchée de l'équation aux valeurs propres de $H(\lambda)$

Nous cherchons les états propres $|\psi(\lambda)\rangle$ et les valeurs propres $E(\lambda)$ de l'opérateur hermitique $H(\lambda)$:

$$H(\lambda)\,|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)\,|\psi(\lambda)\rangle \tag{A-6}$$

Nous admettrons [5] que $E(\lambda)$ et $|\psi(\lambda)\rangle$ peuvent être développés en puissances de λ sous la forme :

$$E(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \ldots + \lambda^q\varepsilon_q + \ldots \tag{A-7a}$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \ldots + \lambda^q\,|q\rangle + \ldots \tag{A-7b}$$

Portons alors ces développements, ainsi que la définition (A-5) de $H(\lambda)$, dans l'équation (A-6) :

$$\left(H_0 + \lambda\hat{W}\right)\left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q\,|q\rangle\right] = \left[\sum_{q'=0}^{\infty}\lambda^{q'}\varepsilon_{q'}\right]\left[\sum_{q=0}^{\infty}\lambda^q\,|q\rangle\right] \tag{A-8}$$

Nous imposons à cette équation d'être vérifiée pour λ petit mais quelconque. Nous devons donc égaler les coefficients des puissances successives de λ dans les deux membres. Nous obtenons ainsi :

— pour les termes d'ordre 0 en λ :

$$H_0|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle \tag{A-9}$$

5. Ceci n'est pas évident du point de vue mathématique, le problème principal étant celui de la convergence des séries (A-7a) et (A-7b).

— pour les termes d'ordre 1 :

$$(H_0 - \varepsilon_0)\,|1\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)|0\rangle = 0 \tag{A-10}$$

— pour les termes d'ordre 2 :

$$(H_0 - \varepsilon_0)\,|2\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)|1\rangle - \varepsilon_2|0\rangle = 0 \tag{A-11}$$

— pour les termes généraux d'ordre q :

$$(H_0 - \varepsilon_0)\,|q\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1\right)|q-1\rangle - \varepsilon_2|q-2\rangle \ldots - \varepsilon_q|0\rangle = 0 \tag{A-12}$$

Nous nous limiterons en fait ici à l'étude des trois permières équations, c'est-à-dire que nous négligerons, dans les développements (A-7a) et (A-7b), les termes d'ordre supérieur à 2 en λ.

Nous savons que l'équation aux valeurs propres (A-6) ne définit $|\psi(\lambda)\rangle$ qu'à un facteur près. Nous pouvons donc choisir la norme de $|\psi(\lambda)\rangle$ et sa phase : *nous imposerons à $|\psi(\lambda)\rangle$ d'être normé et choisirons sa phase de façon que le produit scalaire $\langle 0|\psi(\lambda)\rangle$ soit réel.* À l'ordre 0, ceci implique que le vecteur noté $|0\rangle$ soit normé :

$$\langle 0|0\rangle = 1 \tag{A-13}$$

Sa phase reste cependant encore arbitraire; nous verrons aux §§ B et C comment on peut la choisir dans chaque cas particulier. À l'ordre 1, le carré de la norme de $|\psi(\lambda)\rangle$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle &= \big[\langle 0| + \lambda\langle 1|\big]\,\big[|0\rangle + \lambda|1\rangle\big] + O(\lambda^2)\\ &= \langle 0|0\rangle + \lambda\big[\langle 1|0\rangle + \langle 0|1\rangle\big] + O(\lambda^2)\end{aligned} \tag{A-14}$$

Compte tenu de (A-13), cette expression est égale à 1 au premier ordre inclus si le terme en λ est nul; mais le choix de phase indique que le produit scalaire $\langle 0|1\rangle$ est réel (puisque λ est réel); on obtient donc :

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0 \tag{A-15}$$

Un raisonnement analogue donne, pour l'ordre 2 en λ :

$$\langle 0|2\rangle = \langle 2|0\rangle = -\frac{1}{2}\langle 1|1\rangle \tag{A-16}$$

et, pour l'ordre q :

$$\begin{aligned}\langle 0|q\rangle &= \langle q|0\rangle\\ &= -\frac{1}{2}\big[\langle q-1|1\rangle + \langle q-2|2\rangle + \ldots + \langle 2|q-2\rangle + \langle 1|q-1\rangle\big]\end{aligned} \tag{A-17}$$

Lorsque l'on se limite à l'ordre deux en λ, les équations de perturbation sont donc (A-9), (A-10) et (A-11); avec les conventions que nous avons posées, il faut leur adjoindre les conditions (A-13), (A-15) et (A-16).

L'équation (A-9) exprime que $|0\rangle$ est vecteur propre de H_0 avec la valeur propre ε_0 ; ε_0 appartient donc au spectre de H_0, ce qui était évident *a priori* puisque chaque valeur propre de $H(\lambda)$ tend, lorsque $\lambda \longrightarrow 0$, vers l'une des énergies non perturbées. Choisissons alors une valeur déterminée de ε_0, c'est-à-dire une valeur propre E_n^0 de H_0. Comme le montre la Figure 1, il peut exister une ou plusieurs énergies différentes $E(\lambda)$ de $H(\lambda)$ qui tendent vers E_n^0 lorsque $\lambda \longrightarrow 0$.

Considérons l'ensemble des états propres de $H(\lambda)$ correspondant aux diverses valeurs propres $E(\lambda)$ qui tendent vers E_n^0 lorsque $\lambda \longrightarrow 0$. Ils engendrent un sous-espace vectoriel dont la dimension ne saurait varier de façon discontinue lorsque λ varie au voisinage de zéro ; cette dimension est par suite égale au degré de dégénérescence g_n de E_n^0. En particulier, si E_n^0 est non dégénérée, elle ne peut donner naissance qu'à une seule énergie $E(\lambda)$, et cette énergie est non dégénérée.

Pour étudier l'influence de la perturbation W, nous allons considérer séparément le cas des niveaux non dégénérés de H_0 et celui des niveaux dégénérés.

B. Perturbation d'un niveau non dégénéré

Considérons une valeur propre particulière E_n^0, non dégénérée, de l'hamiltonien non perturbé H_0 ; il lui est associé un vecteur propre $|\varphi_n\rangle$ unique (à un facteur près). Nous cherchons à déterminer les modifications apportées à cette énergie non perturbée et à l'état stationnaire correspondant par l'adjonction de la perturbation W à l'hamiltonien.

Nous utiliserons pour cela les équations de perturbation (A-9) à (A-12) ainsi que les conditions (A-13) avec (A-15) à (A-17). Pour la valeur propre de $H(\lambda)$ qui tend vers E_n^0 quand $\lambda \longrightarrow 0$, on a :

$$\varepsilon_0 = E_n^0 \tag{B-1}$$

ce qui entraîne d'après (A-9) que $|0\rangle$ doit être proportionnel à $|\varphi_n\rangle$. Les vecteurs $|0\rangle$ et $|\varphi_n\rangle$ sont tous deux normés [*cf.* (A-13)], et nous prendrons :

$$|0\rangle = |\varphi_n\rangle \tag{B-2}$$

Ainsi, lorsque $\lambda \longrightarrow 0$, on retrouve l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$ avec sa phase.

Appelons $E_n(\lambda)$ la valeur propre de $H(\lambda)$ qui tend, lorsque $\lambda \longrightarrow 0$, vers la valeur propre E_n^0 de H_0. Nous supposerons que λ est assez petit pour que cette valeur propre reste non dégénérée, c'est-à-dire pour qu'il lui corresponde un vecteur propre $|\psi_n(\lambda)\rangle$ unique (dans le cas du niveau $n = 2$ de la Figure 1, ceci est réalisé si $\lambda < \lambda_1$). Calculons alors les premiers termes du développement de $E_n(\lambda)$ et $|\psi(\lambda)\rangle$ en puissances de λ.

B-1. Corrections du premier ordre

Nous commençons par déterminer ε_1 et le vecteur $|1\rangle$ à partir de l'équation de perturbation (A-10) et de la condition (A-15).

B-1-a. Correction à l'énergie

En projetant l'équation (A-10) sur le vecteur $|\varphi_n\rangle$, on obtient :

$$\langle\varphi_n|\,(H_0 - \varepsilon_0)\,|1\rangle + \langle\varphi_n|\,(\hat{W} - \varepsilon_1)\,|0\rangle = 0 \tag{B-3}$$

Le premier terme est nul, puisque $|\varphi_n\rangle = |0\rangle$ est vecteur propre de l'opérateur hermitique H_0 avec la valeur propre $E_n^0 = \varepsilon_0$; compte tenu de (B-2), l'équation (B-3) donne donc :

$$\varepsilon_1 = \langle\varphi_n|\,\hat{W}\,|0\rangle = \langle\varphi_n|\,\hat{W}\,|\varphi_n\rangle \tag{B-4}$$

Dans le cas d'un niveau E_n^0 non dégénéré, la valeur propre $E_n(\lambda)$ de H qui correspond à E_n^0 s'écrit donc, au premier ordre par rapport à la perturbation $W = \lambda\hat{W}$:

$$\boxed{E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle\varphi_n|\,W\,|\varphi_n\rangle + O(\lambda^2)} \tag{B-5}$$

La correction au premier ordre à une énergie non dégénérée E_n^0 est simplement égale à la valeur moyenne du terme de perturbation W dans l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$.

B-1-b. Correction au vecteur propre

La projection (B-3) n'épuise évidemment pas toute l'information contenue dans l'équation de perturbation (A-10) ; il nous reste à projeter cette équation sur tous les vecteurs de la base $\{|\varphi_p^i\rangle\}$ autres que $|\varphi_n\rangle$. Nous obtenons ainsi, compte tenu de (B-1) et (B-2) :

$$\langle\varphi_p^i|\,(H_0 - E_n^0)\,|1\rangle + \langle\varphi_p^i|\,(\hat{W} - \varepsilon_1)\,|\varphi_n\rangle = 0 \qquad (p \neq n) \tag{B-6}$$

(les valeurs propres E_p^0 autres que E_n^0 pouvant être dégénérées, il nous faut conserver ici l'indice de dégénérescence i). Comme les vecteurs propres de H_0 associés à des valeurs propres différentes sont orthogonaux, le dernier terme $\varepsilon_1\langle\varphi_p^i|\varphi_n\rangle$ est nul ; d'autre part, dans le premier terme, on peut faire agir H_0 à gauche sur $\langle\varphi_p^i|$; (B-6) devient alors :

$$\left(E_p^0 - E_n^0\right)\langle\varphi_p^i|1\rangle + \langle\varphi_p^i|\,\hat{W}\,|\varphi_n\rangle = 0 \tag{B-7}$$

ce qui donne les coefficients du développement du vecteur $|1\rangle$ que nous cherchons sur tous les états de la base non perturbée, sauf précisément $|\varphi_n\rangle$:

$$\langle\varphi_p^i|1\rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_p^0}\langle\varphi_p^i|\,\hat{W}\,|\varphi_n\rangle \qquad (p \neq n) \tag{B-8}$$

Le dernier coefficient qui nous manque, $\langle\varphi_n|1\rangle$, est en fait nul d'après la condition (A-15), que nous n'avons pas encore utilisée [$|\varphi_n\rangle$ coïncide en effet avec $|0\rangle$ d'après (B-2)] :

$$\langle\varphi_n|1\rangle = 0 \tag{B-9}$$

Nous connaissons donc le vecteur $|1\rangle$ par son développement sur la base $\{|\varphi_p^i\rangle\}$:

$$|1\rangle = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|\hat{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}\,|\varphi_p^i\rangle \tag{B-10}$$

Par conséquent, au premier ordre dans la perturbation $W = \lambda\hat{W}$, le vecteur propre $|\psi_n(\lambda)\rangle$ de H qui correspond à l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$ s'écrit :

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_p^0}\,|\varphi_p^i\rangle + O(\lambda^2) \tag{B-11}$$

La correction du premier ordre au vecteur d'état est une superposition linéaire de tous les états non perturbés autres que $|\varphi_n\rangle$: on dit que la perturbation W entraîne une “contamination” de l'état $|\varphi_n\rangle$ par les autres états propres de H_0. La contribution d'un état $\left|\varphi_p^i\right\rangle$ donné est nulle si la perturbation W n'a pas d'élément de matrice entre $|\varphi_n\rangle$ et $\left|\varphi_p^i\right\rangle$; de façon générale, la contamination par $\left|\varphi_p^i\right\rangle$ est d'autant plus importante que le couplage induit par W entre $|\varphi_n\rangle$ et $\left|\varphi_p^i\right\rangle$ (caractérisé par l'élément de matrice $\langle\varphi_p^i|W|\varphi_n\rangle$) est plus fort et que le niveau E_p^0 est plus proche du niveau E_n^0 étudié.

Remarque:

Nous avons fait l'hypothèse que la perturbation W est petite devant l'hamiltonien non perturbé H_0, c'est-à-dire que les éléments de matrice de W sont petits devant ceux de H_0. Il apparaît ici que cette hypothèse n'est pas suffisante : la correction du premier ordre au vecteur d'état n'est faible que si *les éléments de matrice non diagonaux de W sont petits devant les différences d'énergies non perturbées correspondantes.*

B-2. Corrections du deuxième ordre

Les corrections du second ordre peuvent être tirées, par la même méthode que ci-dessus, de l'équation de perturbation (A-11) complétée par la condition (A-16).

B-2-a. Correction à l'énergie

Pour calculer ε_2, projetons l'équation (A-11) sur le vecteur $|\varphi_n\rangle$ en tenant compte de (B-1) et (B-2) :

$$\left\langle\varphi_n|(H_0 - E_n^0)|2\right\rangle + \langle\varphi_n|(\hat{W} - \varepsilon_1)|1\rangle - \varepsilon_2\,\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 0 \tag{B-12}$$

Pour la même raison qu'au § B-1-a, le premier terme est nul ; il en est de même de $\varepsilon_1\langle\varphi_n|1\rangle$ puisque, d'après (B-9), $|1\rangle$ est orthogonal à $|\varphi_n\rangle$; nous obtenons donc :

$$\varepsilon_2 = \langle\varphi_n|\,\hat{W}\,|1\rangle \tag{B-13}$$

c'est-à-dire, en reportant l'expression (B-10) du vecteur $|1\rangle$:

$$\varepsilon_2 = \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\left|\left\langle\varphi_p^i\right|\hat{W}\left|\varphi_n\right\rangle\right|^2}{E_n^0 - E_p^0} \tag{B-14}$$

Ce résultat permet d'écrire l'énergie $E_n(\lambda)$ au second ordre par rapport à la perturbation $W = \lambda\hat{W}$ sous la forme :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle\varphi_n|\,W\,|\varphi_n\rangle + \sum_{p\neq n}\sum_i \frac{\left|\left\langle\varphi_p^i\right|W\left|\varphi_n\right\rangle\right|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3) \tag{B-15}$$

Remarque:

La correction du second ordre sur l'énergie du niveau $|\varphi_n\rangle$ due à la présence du niveau $\left|\varphi_p^i\right\rangle$ a le signe de $E_n^0 - E_p^0$. On peut donc dire que, au second ordre, le niveau $\left|\varphi_p^i\right\rangle$ "repousse" le niveau $|\varphi_n\rangle$, d'autant plus qu'il est plus proche de lui et que le "couplage" $\left|\left\langle\varphi_p^i\right| W \left|\varphi_n\right\rangle\right|$ est plus intense.

B-2-b. Correction au vecteur propre

En projetant l'équation (A-11) sur l'ensemble des vecteurs de base $\left|\varphi_p^i\right\rangle$ différents de $|\varphi_n\rangle$, et en utilisant les conditions (A-16), on pourrait obtenir de même l'expression du ket $|2\rangle$, et donc le vecteur propre au second ordre. Un tel calcul ne présente pas de difficulté de principe et nous ne le donnerons pas ici.

Remarque:

Dans (B-4), la correction du premier ordre à l'énergie s'exprime à partir du vecteur propre à l'ordre zéro ; de même, dans (B-13), la correction du deuxième ordre à l'énergie fait intervenir le vecteur propre à l'ordre un [ce qui explique une certaine similarité entre les formules (B-10) et (B-14)]. Ce résultat est général : en projetant (A-12) sur $|\varphi_n\rangle$, on annule le premier terme, ce qui donne ε_q en fonction des corrections d'ordre $q-1$, $q-2$... au vecteur propre. C'est pourquoi on conserve généralement un terme de plus dans le développement de l'énergie que dans celui du vecteur propre : on donne par exemple l'énergie au deuxième ordre et le vecteur propre au premier.

B-2-c. Majoration de ε_2

Si l'on limite le développement de l'énergie au premier ordre en λ, on peut avoir une idée approximative de l'erreur commise en évaluant le terme du second ordre ; nous allons voir que cette évaluation est très simple à obtenir.

Considérons en effet l'expression (B-14) de ε_2. Elle comporte une somme (généralement infinie) de termes dont le numérateur est positif ou nul. Désignons par ΔE la différence, en valeur absolue, entre l'énergie E_n^0 du niveau étudié et celle du niveau le plus proche ; on a évidemment, quel que soit n :

$$\left|E_n^0 - E_p^0\right| \geqslant \Delta E \tag{B-16}$$

Ceci permet de majorer ε_2, en valeur absolue, par l'expression suivante :

$$|\varepsilon_2| \leqslant \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_i \left|\left\langle\varphi_p^i\right| \hat{W} \left|\varphi_n\right\rangle\right|^2 \tag{B-17}$$

que l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} |\varepsilon_2| &\leqslant \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_i \langle\varphi_n| \hat{W} \left|\varphi_p^i\right\rangle \left\langle\varphi_p^i\right| \hat{W} |\varphi_n\rangle \\ &\leqslant \frac{1}{\Delta E} \langle\varphi_n| \hat{W} \left[\sum_{p \neq n} \sum_i \left|\varphi_p^i\right\rangle \left\langle\varphi_p^i\right|\right] \hat{W} |\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{B-18}$$

L'opérateur qui figure dans le crochet ne diffère de l'identité que par le projecteur sur l'état $|\varphi_n\rangle$; en effet, la base des états non perturbés vérifie la relation de fermeture :

$$|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| + \sum_{p\neq n}\sum_i |\varphi_p^i\rangle\langle\varphi_p^i| = 1 \tag{B-19}$$

L'inégalité (B-18) devient donc simplement :

$$\begin{aligned}|\varepsilon_2| &\leqslant \frac{1}{\Delta E}\langle\varphi_n|\hat{W}\left[1-|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right]\hat{W}|\varphi_n\rangle \\ &\leqslant \frac{1}{\Delta E}\left[\langle\varphi_n|\hat{W}^2|\varphi_n\rangle - \Big(\langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle\Big)^2\right]\end{aligned} \tag{B-20}$$

En multipliant par λ^2 les deux membres de (B-20), on obtient une borne supérieure pour le terme d'ordre deux du développement de $E_n(\lambda)$, sous la forme :

$$\left|\lambda^2\varepsilon_2\right| \leqslant \frac{1}{\Delta E}(\Delta W)^2 \tag{B-21}$$

où ΔW est l'écart quadratique moyen de la perturbation W dans l'état non perturbé $|\varphi_n\rangle$. Ceci indique l'ordre de grandeur de l'erreur que l'on commet sur l'énergie en ne tenant compte que de la correction du premier ordre.

C. Perturbation d'un niveau dégénéré

Supposons maintenant que le niveau E_n^0 dont nous voulons étudier la perturbation soit g_n fois dégénéré (g_n étant supérieur à un mais fini) et désignons par $\mathcal{E}_n^0$ le sous-espace propre de H_0 correspondant. Dans ce cas, le choix :

$$\varepsilon_0 = E_n^0 \tag{C-1}$$

ne suffit pas à déterminer le vecteur $|0\rangle$, car l'équation (A-9) peut être *a priori* vérifiée par n'importe quelle combinaison linéaire des g_n vecteurs $\left|\varphi_n^i\right\rangle$ $(i = 1, 2, ...g_n)$; nous savons seulement que $|0\rangle$ appartient au sous-espace propre $\mathcal{E}_n^0$ qu'ils engendrent.

Nous allons voir que cette fois, sous l'action de la perturbation W, le niveau E_n^0 donne en général naissance à plusieurs "sous-niveaux" distincts dont le nombre f_n est compris, suivant les cas, entre 1 et g_n. Si f_n est inférieur à g_n, certains de ces sous-niveaux sont dégénérés ; en effet, le nombre total de vecteurs propres orthogonaux de H associés aux f_n sous-niveaux est toujours égal à g_n. Pour calculer les valeurs et états propres de l'hamiltonien total H, nous allons nous limiter, comme on le fait le plus souvent, au premier ordre en λ pour les énergies, et à l'ordre zéro pour les vecteurs propres.

Pour déterminer ε_1 et $|0\rangle$, on peut projeter l'équation (A-10) sur les g_n vecteurs de base $\left|\varphi_n^i\right\rangle$. En effet, comme les $\left|\varphi_n^i\right\rangle$ sont vecteurs propres de H_0 avec la valeur propre $E_n^0 = \varepsilon_0$, on obtient ainsi les g_n égalités :

$$\left\langle\varphi_n^i\right|\hat{W}|0\rangle = \varepsilon_1\left\langle\varphi_n^i|0\right\rangle \tag{C-2}$$

Insérons alors, entre l'opérateur $\hat{W}$ et le vecteur $|0\rangle$, la relation de fermeture sur la base $\{|\varphi_p^i\rangle\}$:

$$\sum_p\sum_{i'}\left\langle\varphi_n^i|\hat{W}|\varphi_p^{i'}\right\rangle\left\langle\varphi_p^{i'}|0\right\rangle = \varepsilon_1\left\langle\varphi_n^i|0\right\rangle \tag{C-3}$$

Le vecteur $|0\rangle$, qui appartient au sous-espace propre associé à E_n^0, est orthogonal à tous les vecteurs de base $\left|\varphi_p^{i'}\right\rangle$ tels que p soit différent de n ; par conséquent, dans le premier membre des égalités (C-3), la somme sur l'indice p se réduit à un seul terme ($p = n$), ce qui donne :

$$\sum_{i'=1}^{g_n} \left\langle\varphi_n^i\middle|\hat{W}\middle|\varphi_n^{i'}\right\rangle\left\langle\varphi_n^{i'}\middle|0\right\rangle = \varepsilon_1\left\langle\varphi_n^i\middle|0\right\rangle \tag{C-4}$$

Rangeons les g_n^2 nombres $\langle\varphi_n^i|\hat{W}|\varphi_n^{i'}\rangle$ (n fixé ; i, $i' = 1, 2, ...g_n$) en une matrice $g_n \times g_n$ d'indice de ligne i et d'indice de colonne i'. Cette matrice carrée, que nous noterons $(\hat{W}^{(n)})$, est en quelque sorte découpée dans la matrice représentant $\hat{W}$ sur la base $\{|\varphi_p^i\rangle\}$: $(\hat{W}^{(n)})$ en est la partie qui correspond à $\mathcal{E}_n^0$. Les équations (C-4) expriment alors que le vecteur-colonne d'éléments $\langle\varphi_n^i|0\rangle$ ($i = 1, 2, ...g_n$) est vecteur propre de $(\hat{W}^{(n)})$ avec la valeur propre ε_1.

On peut d'ailleurs transformer le système (C-4) en une *équation vectorielle à l'intérieur de* $\mathcal{E}_n^0$. Il suffit pour cela de définir l'opérateur $\hat{W}^{(n)}$, *restriction de* $\hat{W}$ *au sous-espace* $\mathcal{E}_n^0$: $\hat{W}^{(n)}$ agit seulement dans $\mathcal{E}_n^0$, et il est représenté dans ce sous-espace par la matrice d'éléments $\langle\varphi_n^i|\hat{W}|\varphi_n^{i'}\rangle$, c'est-à-dire[6] par $(\hat{W}^{(n)})$. Le système (C-4) est alors équivalent à l'équation vectorielle :

$$\hat{W}^{(n)}|0\rangle = \varepsilon_1|0\rangle \tag{C-5}$$

[Insistons sur le fait que l'opérateur $\hat{W}^{(n)}$ diffère de l'opérateur $\hat{W}$ dont il est la restriction : l'équation (C-5) est une équation aux valeurs propres à l'intérieur de $\mathcal{E}_n^0$, et non dans l'espace tout entier].

Donc, *pour calculer les valeurs propres (à l'ordre un) et les états propres (à l'ordre zéro) de l'hamiltonien H qui correspondent à un niveau non perturbé E_n^0 dégénéré, on diagonalise la matrice $(W^{(n)})$ qui représente la perturbation*[7] *W à l'intérieur du sous-espace propre $\mathcal{E}_n^0$ associé à E_n^0.*

Etudions de plus près l'effet au premier ordre de la perturbation W sur le niveau dégénéré E_n^0. Soient ε_1^j ($j = 1, 2, ...f_n^{(1)}$) les diverses racines distinctes de l'équation caractéristique de $(\hat{W}^{(n)})$. Comme $(\hat{W}^{(n)})$ est hermitique, ses valeurs propres sont toutes réelles, et la somme de leurs degrés de dégénérescence est égale à g_n (on a $f_n^{(1)} \leqslant g_n$). Chacune d'elles introduit une correction différente à l'énergie. Donc, sous l'influence de la perturbation $W = \lambda\hat{W}$, le niveau dégénéré se scinde au premier ordre en $f_n^{(1)}$ sous-niveaux distincts, dont les énergies s'écrivent :

$$E_{n,j}(\lambda) = E_n^0 + \lambda\,\varepsilon_1^j \qquad j = 1, 2, ...f_n^{(1)} \leqslant g_n \tag{C-6}$$

Si $f_n^{(1)} = g_n$, on dit que la perturbation W lève complètement la dégénérescence du niveau E_n^0 ; si $f_n^{(1)} < g_n$, la dégénérescence n'est, au premier ordre, que partiellement levée (ou même pas du tout si $f_n^{(1)} = 1$).

Choisissons maintenant une valeur propre ε_1^j de $\hat{W}^{(n)}$. Si cette valeur propre est non dégénérée, le vecteur propre $|0\rangle$ correspondant est déterminé de manière

6. Si P_n est le projecteur sur le sous-espace $\mathcal{E}_n^0$, $\hat{W}^{(n)}$ s'écrit (Complément B_{II}, § 3) : $\hat{W}^{(n)} = P_n\hat{W}P_n$.

7. $(W^{(n)})$ est simplement égale à $\lambda(\hat{W}^{(n)})$; c'est pourquoi ses valeurs propres sont directement les corrections $\lambda\varepsilon_1$.

unique (à un facteur de phase près) par la relation (C-5) [ou par le système équivalent (C-4)] : il existe alors une seule valeur propre $E(\lambda)$ de $H(\lambda)$ égale, au premier ordre, à $E_n^0 + \lambda\varepsilon_1^j$, et cette valeur propre est non dégénérée [8]. Au contraire, si la valeur propre ε_1^j de $\hat{W}^{(n)}$ choisie présente une dégénérescence d'ordre q, la relation (C-5) indique seulement que $|0\rangle$ appartient au sous-espace $\mathcal{F}_j^{(1)}$ correspondant, de dimension q.

Cette propriété de ε_1^j peut en réalité refléter plusieurs situations très différentes. Pour les distinguer, il faudrait pousser le calcul aux ordres supérieurs en λ, de façon à savoir si la dégénérescence est alors, ou non, levée. En effet :

(i) Une première situation possible est qu'une seule énergie exacte $E(\lambda)$ soit, au premier ordre, égale à $E_n^0 + \lambda\varepsilon_1^j$, et que $E(\lambda)$ soit q fois dégénérée (sur la Figure 1, l'énergie $E(\lambda)$ qui tend vers E_4^0 lorsque $\lambda \longrightarrow 0$ est deux fois dégénérée, quelle que soit la valeur de λ). À la valeur propre $E(\lambda)$ correspond alors un sous-espace propre de dimension q, ce qui signifie que la dégénérescence des valeurs propres ne sera jamais levée, quel que soit l'ordre en λ auquel le calcul de perturbation est poussé.

Dans ce cas, il est impossible de déterminer parfaitement le ket propre $|0\rangle$ à l'ordre zéro, puisque la seule condition qui lui est imposée est d'appartenir au sous-espace limite, lorsque $\lambda \longrightarrow 0$, du sous-espace propre à q dimensions de $H(\lambda)$ associé à $E(\lambda)$; cette limite n'est autre que le sous-espace propre $\mathcal{F}_j^{(1)}$ de $(\hat{W}^{(n)})$ associé à la valeur propre choisie.

Cette première situation se produit fréquemment lorsque H_0 et W possèdent des propriétés de symétrie communes, ce qui entraîne pour $H(\lambda)$ l'existence d'une dégénérescence essentielle ; une telle dégénérescence subsiste alors à tous les ordres dans un calcul de perturbation.

(ii) La situation inverse est celle où plusieurs énergies $E(\lambda)$ différentes sont égales, au premier ordre, à $E_n^0 + \lambda\varepsilon_1^j$. La différence entre ces diverses énergies $E(\lambda)$ est alors du second ordre au moins, et peut donc apparaître dans un calcul de perturbation poussé aux ordres plus élevés.

Dans ce cas, le sous-espace $\mathcal{F}_j^{(1)}$ obtenu par diagonalisation de $(\hat{W}^{(n)})$ est seulement la somme directe des sous-espaces limites, lorsque $\lambda \longrightarrow 0$, des divers sous-espaces propres de $H(\lambda)$ associés aux diverses énergies $E(\lambda)$ en question. En d'autres termes, tout ket propre de $H(\lambda)$ associé à l'une de ces énergies tend certainement vers un ket de $\mathcal{F}_j^{(1)}$ mais, réciproquement, un ket quelconque de $\mathcal{F}_j^{(1)}$ n'est pas nécessairement la limite $|0\rangle$ d'un ket propre de $H(\lambda)$.

Dans une situation de cette nature, si l'on pousse le calcul de perturbation aux ordres supérieurs, on peut, non seulement améliorer la connaissance des énergies, mais aussi mieux préciser les kets $|0\rangle$. Cependant, en pratique, on se contente souvent de l'information partielle contenue dans (C-5).

Remarques:

(i) Lorsqu'on traite par la méthode des perturbations toutes les énergies [9] du spectre de H_0, on est amené à diagonaliser la perturbation W à l'intérieur de chacun des sous-espaces propres $\mathcal{E}_n^0$ correspondant à ces énergies. Il faut bien comprendre que ce problème est beaucoup plus simple que le problème initial, qui est la diagonalisation complète de l'hamiltonien dans tout l'espace des états : la théorie des perturbations permet en effet

8. La démonstration de ce point est analogue à celle qui permet de montrer qu'un niveau non dégénéré de H_0 donne naissance à un niveau non dégénéré de $H(\lambda)$ (*cf.* fin du § A-2).

9. La perturbation d'un niveau non dégénéré, étudiée au § B, apparaît comme un cas particulier de celle d'un niveau dégénéré.

d'ignorer complètement les éléments de matrice de W entre des vecteurs appartenant à des sous-espaces $\mathcal{E}_n^0$ différents. Donc, au lieu d'avoir à diagonaliser une matrice en général infinie, on est amené à diagonaliser, pour chacune des énergies E_n^0 auxquelles on s'intéresse, une matrice de dimension inférieure, la plupart du temps finie.

(*ii*) La matrice $(\hat{W}^{(n)})$ dépend bien sûr de la base $\{|\varphi_n^i\rangle\}$ choisie initialement dans ce sous-espace $\mathcal{E}_n^0$ (bien que les valeurs propres et kets propres de $\hat{W}^{(n)}$ n'en dépendent évidemment pas). On a donc intérêt, avant de commencer le calcul de perturbations, à rapporter ce sous-espace à une base qui simplifie le plus possible la forme de $(W^{(n)})$, et par suite la recherche de ses valeurs et vecteurs propres (la situation la plus simple étant celle où cette matrice est directement obtenue sous forme diagonale). Pour trouver une telle base, on utilise souvent des observables qui commutent à la fois[10] avec H_0 et avec W. Supposons en effet que l'on connaisse une observable A commutant avec H_0 et W ; comme H_0 et A commutent, on peut choisir comme vecteurs de base $|\varphi_n^i\rangle$ des états propres communs à H_0 et A ; d'autre part, comme W commute avec A, ses éléments de matrice sont nuls entre des vecteurs propres de A associés à des valeurs propres différentes ; la matrice $(W^{(n)})$ comporte alors de nombreux zéros, ce qui facilite sa diagonalisation.

(*iii*) Tout comme pour les niveaux non dégénérés (*cf.* remarque du § B-1-b), la méthode que nous avons développée dans ce § C n'est valable que si les éléments de matrice de la perturbation W sont petits devant les différences entre l'énergie du niveau étudié et celles des autres niveaux (cette conclusion serait clairement apparue si nous avions calculé les corrections d'ordre supérieur). Cependant, il est possible d'étendre cette méthode au cas d'un groupe de niveaux non perturbés très rapprochés les uns des autres, bien que non confondus, et très éloignés de tous les autres niveaux du système considéré (ceci signifie bien sûr que les éléments de matrice de la perturbation W sont du même ordre de grandeur que les différences d'énergie à l'intérieur du groupe, mais négligeables devant la séparation entre un niveau du groupe et un niveau extérieur) ; on peut alors déterminer de façon approchée l'influence de la perturbation W en diagonalisant la matrice qui représente $H = H_0 + W$ à l'intérieur de ce groupe de niveaux. C'est en s'appuyant sur une approximation de ce type que l'on peut dans certains cas ramener l'étude d'un problème physique à celle d'un système à deux niveaux, telle que nous l'avons décrite au Chapitre IV (§ C).

Références et conseils de lecture :

Autres méthodes perturbationnelles, voir par exemple :

Séries de Brillouin-Wigner (développement simple à tous les ordres, mais faisant intervenir les énergies perturbées dans les dénominateurs d'énergie) : Ziman (2.26), § 3.1.

10. Rappelons que ceci n'implique pas que H_0 et W commutent entre eux.

Méthode de la résolvante (méthode opératorielle bien adaptée au calcul des corrections d'ordre supérieur) : Messiah (1.17), Chap. XVI, § III ; Roman (2 3), § 4-5 d.

Méthode de Dalgarno et Lewis (permet de remplacer les sommations sur les états intermédiaires par des équations différentielles) : Borowitz (1.7), § 14-5 ; Schiff (1.18), Chap. 8, § 33. Références originales : (2.34), (2.35), (2.36).

Méthode W.K.B., applicable à des situations quasi-classiques : Landau et Lifschitz (1.19), Chap. 7 ; Messiah (1.17), Chap. VI, § II ; Merzbacher (1.16), Chap. VII ; Schiff (1.18), § 34 ; Borowitz (1.7), Chap. 8 et 9.

Méthode de Hartree et Hartree-Fock : Complément E_{XV} ; Messiah (1.17), Chap. XVIII, § II ; Slater (11.8), Chap. 8, 9 (Hartree) et 17 (Hartree-Fock) ; Bethe et Jackiw (1.21), Chap. 4. Voir aussi les références du Complement A_{XIV}.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE XI

A_{XI}, B_{XI}, C_{XI} et D_{XI} : illustration, sur des exemples simples et choisis pour leur intérêt physique, de la théorie des perturbations stationnaires.

A_{XI} : OSCILLATEUR HARMONIQUE À UNE DIMENSION SOUMIS À UN POTENTIEL PERTURBATEUR EN x, x^2, x^3

Étude d'un oscillateur harmonique à une dimension perturbé par un potentiel en x, x^2, x^3. Facile et conseillé en première lecture. Le dernier exemple (potentiel en x^3) permet d'étudier l'anharmonicité des vibrations d'une molécule diatomique (amélioration du modèle présenté dans le Complément A_V).

B_{XI} : INTERACTION ENTRE LES DIPÔLES MAGNÉTIQUES DE DEUX PARTICULES DE SPIN $1/2$

Peut être considéré comme un exercice corrigé illustrant la théorie des perturbations, aussi bien pour des niveaux non dégénérés que pour des niveaux dégénérés. Permet de se familiariser avec l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques de deux particules de spin 1/2. Facile.

C_{XI} : FORCES DE VAN DER WAALS

Étude, par la théorie des perturbations, des forces s'exerçant à longue distance entre deux atomes neutres (forces de Van der Waals). L'accent est mis sur l'interprétation physique des réultats. Un peu moins facile que les deux compléments précédents ; peut être réservé pour une étude ultérieure.

D_{XI} : EFFET DE VOLUME : INFLUENCE DE L'EXTENSION SPATIALE DU NOYAU SUR LES NIVEAUX ATOMIQUES

Étude simple de l'influence du volume du noyau sur les niveaux d'énergie des atomes hydrogénoïdes. Facile. Peut être considéré comme faisant suite au Complément A_{VII}.

E_{XI} : LA MÉTHODE DES VARIATIONS

Présentation simple d'une autre méthode d'approximation, la méthode des variations. Important, car les applications de la méthode des variations sont très nombreuses.

F_{XI}, G_{XI} : deux applications importantes de la méthode des variations.

F_{XI} : BANDES D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES : MODÈLE SIMPLE

Introduction, dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes, de la notion de bande d'énergie permise pour les électrons d'un solide, fondamentale par ses très nombreuses applications. Difficulté moyenne ; l'accent est mis sur la discussion physique des résultats. Le point de vue adopté est différent de celui du Complément O_{III} et, dans une certaine mesure, plus simple.

G_{XI} : EXEMPLE SIMPLE DE LIAISON CHIMIQUE ; L'ION H_2^+

Étudie dans le cas le plus simple possible, celui de la molécule (ionisée) H_2^+, le phénomène de liaison chimique ; montre comment la mécanique quantique permet d'expliquer les forces attractives entre deux atomes dont les fonctions d'ondes se recouvrent. Fondamental du point de vue de la chimie quantique ; difficulté moyenne.

H_{XI} : EXERCICES

Complément $\mathrm{A_{XI}}$

Oscillateur harmonique à une dimension soumis à un potentiel perturbateur en x, x^2, x^3

1 Perturbation par un potentiel linéaire 1137

1-a Solution exacte 1138

1-b Développement de perturbation 1138

2 Perturbation par un potentiel quadratique 1139

3 Perturbation par un potentiel en x^3 1140

3-a Oscillateur anharmonique 1141

3-b Développement de perturbation 1141

3-c Application : anharmonicité des vibrations d'une molécule diatomique 1143

Afin d'illustrer sur un cas simple les considérations générales du Chapitre XI, nous allons étudier par la théorie des perturbations stationnaires l'effet d'un potentiel perturbateur en x, x^2 ou x^3 sur les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension (aucun de ces niveaux n'est dégénéré, *cf.* Chap. V).

Les deux premiers cas (potentiel perturbateur en x et x^2) sont solubles exactement. On pourra par suite vérifier sur ces deux exemples que le développement de perturbation coïncide avec le développement limité de la solution exacte par rapport au paramètre qui caractérise l'intensité de la perturbation. Le dernier cas (potentiel perturbateur en x^3) est très important dans la pratique. Considérons en effet un potentiel $V(x)$, minimum en $x = 0$. En première approximation, on peut remplacer $V(x)$ par le premier terme (en x^2) de son développement de Taylor, ce qui revient à considérer un oscillateur harmonique et donc un problème soluble exactement ; le terme suivant du développement de $V(x)$, proportionnel à x^3, constitue alors la première correction à apporter à cette approximation. Le calcul de l'effet du terme en x^3 est par suite nécessaire toutes les fois que l'on veut étudier l'anharmonicité des vibrations d'un système physique. Il permet par exemple d'évaluer les écarts du spectre de vibration des molécules diatomiques par rapport aux prévisions du modèle (purement harmonique) du Complément $\mathrm{A_V}$.

1. Perturbation par un potentiel linéaire

Nous utilisons les notations du Chapitre V. Soit :

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \tag{1}$$

l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension de vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ et de valeurs propres[1] :

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{2}$$

1. Pour préciser qu'il s'agit de l'hamiltonien non perturbé nous ajoutons, comme dans le Chapitre XI, l'indice 0 à la valeur propre de H_0.

avec $n = 0, 1, 2...$

On ajoute à cet hamiltonien la perturbation :

$$W = \lambda\hbar\omega\hat{X} \tag{3}$$

où λ est une constante réelle sans dimension, très inférieure à 1, et où $\hat{X}$ est donné par la formule (B-1) du Chapitre V (comme $\hat{X}$ est de l'ordre de 1, $\hbar\omega\hat{X}$ est de l'ordre de H_0 et joue le rôle de l'opérateur $\hat{W}$ du Chapitre XI). Il s'agit de trouver les états propres $|\psi_n\rangle$ et les valeurs propres E_n de l'hamiltonien :

$$H = H_0 + W \tag{4}$$

1-a. Solution exacte

Nous avons déjà étudié un exemple de perturbation linéaire en X : lorsque l'oscillateur, supposé chargé, est plongé dans un champ électrique uniforme $\mathcal{E}$, il faut ajouter à H_0 l'hamiltonien électrostatique :

$$W = -q\mathcal{E}X = -q\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\hat{X} \tag{5}$$

où q est la charge de l'oscillateur. L'effet d'un tel terme sur les états stationnaires de l'oscillateur harmonique a été étudié en détail dans le Complément F_V. Il est donc possible d'utiliser les résultats de ce complément pour déterminer les états propres et valeurs propres de l'hamiltonien H donné en (4), à condition toutefois d'effectuer la substitution :

$$\lambda\hbar\omega \longleftrightarrow -q\mathcal{E}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{6}$$

La formule (39) de F_V donne ainsi immédiatement :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\lambda^2}{2}\hbar\omega \tag{7}$$

De même, on déduit de la formule (40) de F_V (après avoir remplacé P par son expression en fonction des opérateurs de création et d'annihilation $a^\dagger$ et a) :

$$|\psi_n\rangle = \mathrm{e}^{-\frac{\lambda}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a)}\,|\varphi_n\rangle \tag{8}$$

Le développement limité de l'exponentielle donne alors :

$$\begin{aligned}|\psi_n\rangle &= \left[1 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a) + \ldots\right]|\varphi_n\rangle \\ &= |\varphi_n\rangle - \lambda\sqrt{\frac{n+1}{2}}\,|\varphi_{n+1}\rangle + \lambda\sqrt{\frac{n}{2}}\,|\varphi_{n-1}\rangle + \ldots\end{aligned} \tag{9}$$

1-b. Développement de perturbation

Remplaçons dans (3) $\hat{X}$ par $\frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a)$ [*cf.* formule (B-7a) du Chapitre V]. Il vient :

$$W = \lambda\frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}}\left(a^\dagger + a\right) \tag{10}$$

W ne relie donc l'état $|\varphi_n\rangle$ qu'aux deux états $|\varphi_{n+1}\rangle$ et $|\varphi_{n-1}\rangle$. Les seuls éléments de matrice non nuls de W sont par suite :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_{n+1}|\, W\,|\varphi_n\rangle &= \lambda\sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\hbar\omega \\ \langle\varphi_{n-1}|\, W\,|\varphi_n\rangle &= \lambda\sqrt{\frac{n}{2}}\hbar\omega\end{aligned} \tag{11}$$

D'après la formule générale (B-15) du Chapitre XI, on a :

$$E_n = E_n^0 + \langle\varphi_n|\, W\,|\varphi_n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{|\langle\varphi_{n'}|\, W\,|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} + \ldots \tag{12}$$

En portant (11) dans (12), et en remplaçant $E_n^0 - E_{n'}^0$, par $(n-n')\hbar\omega$, on obtient immédiatement :

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^0 + 0 - \frac{\lambda^2(n+1)}{2}\hbar\omega + \frac{\lambda^2 n}{2}\hbar\omega + \ldots \\ &= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\lambda^2}{2}\hbar\omega + \ldots\end{aligned} \tag{13}$$

Ceci montre que le développement de perturbation de la valeur propre au deuxième ordre inclus en λ coïncide[2] avec la solution exacte (7).

De même, la formule générale (B-11) du Chapitre XI :

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{\langle\varphi_{n'}|\, W\,|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0}\,|\varphi_{n'}\rangle + \ldots \tag{14}$$

donne ici :

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle - \lambda\sqrt{\frac{n+1}{2}}\,|\varphi_{n+1}\rangle + \lambda\sqrt{\frac{n}{2}}\,|\varphi_{n-1}\rangle + \ldots \tag{15}$$

expression identique au développement (9) de la solution exacte.

2. Perturbation par un potentiel quadratique

Nous supposons maintenant que W a la forme suivante :

$$W = \frac{1}{2}\rho\,\hbar\omega\hat{X}^2 = \frac{1}{2}\rho\, m\omega^2 X^2 \tag{16}$$

où ρ est un paramètre réel, sans dimension, très inférieur à 1. H s'écrit alors :

$$H = H_0 + W = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(1+\rho)X^2 \tag{17}$$

Dans ce cas, l'effet de la perturbation est simplement de changer la constante de rappel de l'oscillateur harmonique. Si l'on pose :

$$\omega'^2 = \omega^2(1+\rho) \tag{18}$$

2. On pourrait montrer que tous les termes d'ordre supérieur à 2 de la série de perturbation sont nuls.

on voit que H est toujours un hamiltonien d'oscillateur harmonique, dont la pulsation est devenue ω'.

Nous nous limiterons dans ce § 2 à l'étude des valeurs propres de H. Elles s'écrivent simplement d'après (17) et (18) :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega' = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\sqrt{1+\rho} \tag{19}$$

c'est-à-dire encore, lorsqu'on développe le radical :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left[1 + \frac{\rho}{2} - \frac{\rho^2}{8} + \ldots\right] \tag{20}$$

Retrouvons maintenant le résultat (20) à partir de la théorie des perturbations stationnaires. L'expression (16) peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{4}\rho\,\hbar\omega\left(a^\dagger + a\right)^2 = \frac{1}{4}\rho\,\hbar\omega\left(a^{\dagger 2} + a^2 + aa^\dagger + a^\dagger a\right) \\ &= \frac{1}{4}\rho\,\hbar\omega\left[a^{\dagger 2} + a^2 + 2a^\dagger a + 1\right] \end{aligned} \tag{21}$$

On en déduit les seuls éléments de matrice non nuls de W associés à $|\varphi_n\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_n|\,W\,|\varphi_n\rangle &= \frac{1}{2}\rho\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ \langle\varphi_{n+2}|\,W\,|\varphi_n\rangle &= \frac{1}{4}\rho\big[(n+1)(n+2)\big]^{1/2}\,\hbar\omega \\ \langle\varphi_{n-2}|\,W\,|\varphi_n\rangle &= \frac{1}{4}\rho\big[n(n-1)\big]^{1/2}\,\hbar\omega \end{aligned} \tag{22}$$

Lorsqu'on utilise ce résultat pour évaluer les différents termes de (12), on trouve :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \frac{\rho}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\rho^2}{16}(n+1)(n+2)\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\rho^2}{16}n(n-1)\frac{\hbar\omega}{2} + \ldots \\ &= E_n^0 + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\frac{\rho}{2} - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\frac{\rho^2}{8} + \ldots \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\left[1 + \frac{\rho}{2} - \frac{\rho^2}{8} + \ldots\right] \end{aligned} \tag{23}$$

qui coïncide effectivement avec le développement (20).

3. Perturbation par un potentiel en x^3

On ajoute maintenant à H_0 la perturbation :

$$W = \sigma\hbar\omega\hat{X}^3 \tag{24}$$

où σ est un nombre réel, sans dimension, très inférieur à 1.

3-a. Oscillateur anharmonique

La Figure 1 représente les variations avec x du potentiel total $\frac{1}{2}m\omega^2x^2+W(x)$ dans lequel se déplace la particule : en pointillés est tracé le potentiel parabolique $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ relatif à l'oscillateur harmonique "non perturbé". On a pris $\sigma < 0$, de sorte que le potentiel total (courbe en trait plein de la figure) croît moins vite pour $x > 0$ que pour $x < 0$.

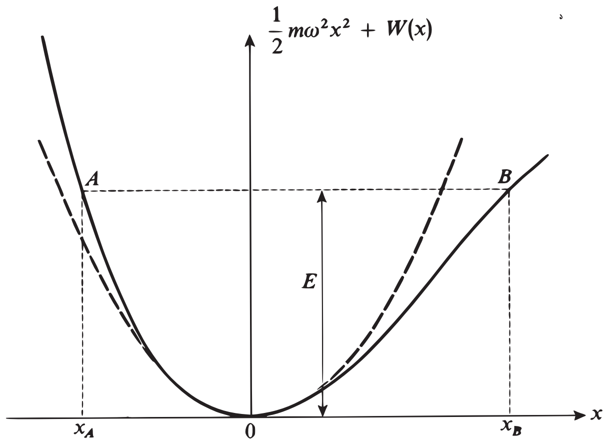


FIGURE *1 – Variations avec x du potentiel associé à un oscillateur anharmonique. On traite comme une perturbation la différence entre le potentiel réel (traits pleins) et le potentiel harmonique (traits tiretés) de l'hamiltonien non perturbé (x_A et x_B sont les limites d'un mouvement classique d'énergie E).*

Lorsqu'on traite le problème par la mécanique classique, on trouve que la particule d'énergie totale E oscille entre les deux points d'abscisses x_A et x_B (Fig. 1) qui ne sont plus symétriques par rapport à O. Ce mouvement, tout en restant périodique, n'est plus sinusoïdal : il apparaît, dans le développement de Fourier de $x(t)$, toute une série d'harmoniques de la fréquence fondamentale. C'est la raison pour laquelle on appelle souvent "oscillateur anharmonique" un tel système (son mouvement n'est plus harmonique). Signalons enfin que la période du mouvement n'est plus, comme c'était le cas pour l'oscillateur harmonique, indépendante de l'énergie E.

3-b. Développement de perturbation

α. *Eléments de matrice de la perturbation W*

Remplaçons dans (24) $\hat{X}$ par $\frac{1}{\sqrt{2}}(a^\dagger + a)$. En utilisant les relations (B-9) et (B-17) du Chapitre V, on obtient après un calcul simple :

$$W = \frac{\sigma\hbar\omega}{2^{3/2}}\left[a^{\dagger 3} + a^3 + 3Na^\dagger + 3(N+1)a\right] \tag{25}$$

où $N = a^\dagger a$ a été défini dans le Chapitre V [formule (B-13)].

On en déduit immédiatement les seuls éléments de matrice non nuls de W associés à $|\varphi_n\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle\varphi_{n+3}|\, W\, |\varphi_n\rangle &= \sigma \left[\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}\right]^{\frac{1}{2}} \hbar\omega \\
\langle\varphi_{n-3}|\, W\, |\varphi_n\rangle &= \sigma \left[\frac{n(n-1)(n-2)}{8}\right]^{\frac{1}{2}} \hbar\omega \\
\langle\varphi_{n+1}|\, W\, |\varphi_n\rangle &= 3\sigma \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \hbar\omega \\
\langle\varphi_{n-1}|\, W\, |\varphi_n\rangle &= 3\sigma \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \hbar\omega
\end{aligned} \tag{26}$$

β. *Calcul des énergies*

Reportons les résultats (26) dans le développement de perturbation de E_n en utilisant la relation (12). Comme l'élément diagonal de W est nul, il n'y a pas de correction du premier ordre. Les quatre éléments de matrice (26) interviennent par contre dans la correction au deuxième ordre. Un calcul sans difficultés donne ainsi :

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{15}{4}\sigma^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega - \frac{7}{16}\sigma^2\hbar\omega + \ldots \tag{27}$$

L'effet de W est donc de déplacer les niveaux vers le bas (quel que soit le signe de σ), et ceci d'autant plus que n est plus grand (Fig. 2). L'écart entre deux niveaux consécutifs vaut :

$$E_n - E_{n-1} = \hbar\omega\left[1 - \frac{15}{2}\sigma^2 n\right] \tag{28}$$

Il n'est plus, comme c'était le cas pour l'oscillateur harmonique, indépendant de n. Les niveaux d'énergie ne sont plus équidistants et se resserrent lorsque n croît.

γ. *Calcul des états propres*

En portant les relations (26) dans le développement (14), on obtient aisément :

$$\begin{aligned}
|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle &- 3\sigma\left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{3}{2}}|\varphi_{n+1}\rangle + 3\sigma\left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{3}{2}}|\varphi_{n-1}\rangle \\
&- \frac{\sigma}{3}\left[\frac{(n+3)(n+2)(n+1)}{8}\right]^{\frac{1}{2}}|\varphi_{n+3}\rangle \\
&+ \frac{\sigma}{3}\left[\frac{n(n-1)(n-2)}{8}\right]^{\frac{1}{2}}|\varphi_{n-3}\rangle + \ldots
\end{aligned} \tag{29}$$

Sous l'effet de la perturbation W, l'état $|\varphi_n\rangle$ est donc contaminé par les états $|\varphi_{n+1}\rangle$, $|\varphi_{n-1}\rangle$, $|\varphi_{n+3}\rangle$ et $|\varphi_{n-3}\rangle$.

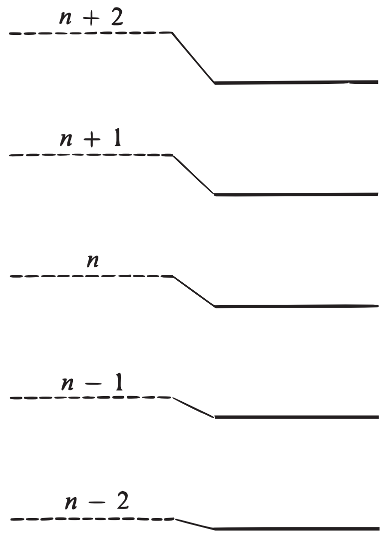


FIGURE 2 – *Niveaux d'énergie de H_0 (traits tiretés) et de H (traits pleins). Sous l'effet de la perturbation W, chaque niveau de H_0 subit un déplacement vers le bas d'autant plus important que la valeur de n est plus élevée.*

3-c. Application : anharmonicité des vibrations d'une molécule diatomique

Dans le Complément A_V, nous avons montré qu'une molécule diatomique hétéropolaire pouvait absorber ou émettre des ondes électromagnétiques dont la fréquence coïncide avec la fréquence de vibration des deux noyaux de la molécule autour de leur position d'équilibre. Si l'on désigne par x l'écart $r - r_e$ des deux noyaux par rapport à leur position d'équilibre r_e, le moment dipolaire électrique de la molécule s'écrit :

$$D(x) = d_0 + d_1 x + \dots \tag{30}$$

Les fréquences de vibration de ce dipole sont donc les fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'expression de $\langle X \rangle(t)$. Pour un oscillateur harmonique, les règles de sélection satisfaites par X sont telles qu'une seule fréquence de Bohr peut intervenir, la fréquence $\omega/2\pi$ (*cf.* Complément A_V).

Lorsqu'on tient compte de la perturbation W, les états $|\varphi_n\rangle$ de l'oscillateur sont "contaminés" [*cf.* expression (29)], et X peut relier des états $|\psi_n\rangle$ et $|\psi_{n'}\rangle$ avec $n' - n \neq \pm 1$: de nouvelles fréquences peuvent alors être absorbées ou émises par la molécule.

Pour analyser de plus près ce phénomène, nous supposerons que la molécule est initialement dans son état fondamental de vibration $|\psi_0\rangle$ (c'est pratiquement toujours le cas à la température ordinaire T puisqu'en général $\hbar\omega \gg kT$). En

utilisant l'expression (29), on peut calculer au premier ordre[3] en σ les éléments de matrice de $\hat{X}$ entre l'état $|\psi_0\rangle$ et un état quelconque $|\psi_n\rangle$. Un calcul sans difficulté donne ainsi les éléments de matrice suivants (tous les autres sont nuls au premier ordre en σ) :

$$\langle\psi_1|\,\hat{X}\,|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{31a}$$

$$\langle\psi_2|\,\hat{X}\,|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma \tag{31b}$$

$$\langle\psi_0|\,\hat{X}\,|\psi_0\rangle = -\frac{3}{2}\sigma \tag{31c}$$

On en déduit les fréquences des transitions observables en absorption à partir du niveau fondamental. On retrouve bien sûr la fréquence :

$$\nu_1 = \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{32a}$$

qui apparaît avec la plus grande intensité puisque, d'après (31a), $\langle\psi_1|\,\hat{X}\,|\psi_0\rangle$ est d'ordre zéro en σ. Vient ensuite, avec une intensité beaucoup plus faible [*cf.* formule (31b)], la fréquence :

$$\nu_2 = \frac{E_2 - E_0}{h} \tag{32b}$$

que l'on appelle souvent l'harmonique 2 (bien qu'elle ne soit pas rigoureusement égale au double de ν_1).

Remarque:

Le résultat (31c) signifie que la valeur moyenne de $\hat{X}$ n'est pas nulle dans le niveau fondamental. Ceci se comprend aisément d'après la Figure 1. En effet, le mouvement d'oscillation n'est plus symétrique autour de O. Si σ est négatif (cas de la Figure 1), l'oscillateur passe plus de temps dans la région $x > 0$ que dans la région $x < 0$ et la valeur moyenne de X doit être positive. On comprend ainsi le signe qui figure dans (31c).

Le calcul précédent ne fait ainsi apparaître qu'une nouvelle raie dans le spectre d'absorption. En réalité, on pourrait pousser le calcul de perturbation à un ordre supérieur en σ, et tenir compte des termes suivants dans le développement (30) du moment dipolaire $D(x)$, ainsi que des termes en x^4, x^5... dans le développement du potentiel au voisinage de $x = 0$; on trouverait alors que toutes les fréquences :

$$\nu_n = \frac{E_n - E_0}{h} \tag{33}$$

avec $n = 3, 4, 5...$ sont présentes dans le spectre d'absorption de la molécule (avec des intensités décroissant très vite lorsque n croît). Ceci donnerait finalement pour ce spectre l'allure représentée sur la Figure 3. C'est ce que l'on observe effectivement.

3. Il ne serait pas correct de conserver dans les calculs les termes d'ordre supérieur à 1, car le développement (29) n'est valable qu'au premier ordre en σ.

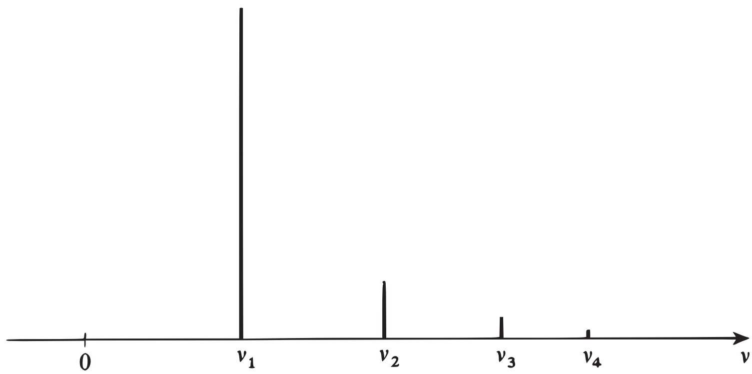


FIGURE *3 – Allure du spectre de vibration d'une molécule diatomique hétéropolaire. Par suite de l'anharmonicité du potentiel et des termes d'ordre supérieur dans le développement en puissances de x (distance entre les deux atomes) du moment dipolaire $D(x)$ de la molécule, il apparaît, en plus de la fréquence fondamentale ν_1, une série de fréquences "harmoniques" ν_2, $\nu_3 \dots \nu_n \dots$ Les raies correspondantes ne sont d'ailleurs pas tout à fait équidistantes ; leur intensité décroît très vite lorsque n croît.*

Notons que les différentes raies du spectre de la Figure 3 ne sont pas équidistantes. En effet, d'après la formule (28) :

$$\nu_1 - 0 = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{\omega}{2\pi}\left(1 - \frac{15}{2}\sigma^2\right) \tag{34}$$

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\omega}{2\pi}\left(1 - 15\sigma^2\right) \tag{35}$$

$$\nu_3 - \nu_2 = \frac{E_3 - E_2}{h} = \frac{\omega}{2\pi}\left(1 - \frac{45}{2}\sigma^2\right) \tag{36}$$

ce qui donne la relation :

$$(\nu_2 - \nu_1) - \nu_1 = (\nu_3 - \nu_2) - (\nu_2 - \nu_1) = -\frac{15\omega}{4\pi}\sigma^2 \tag{37}$$

On conçoit ainsi que l'étude précise de la position des raies du spectre d'absorption permette de remonter au paramètre σ.

Remarques:

(i) La constante ξ figurant dans la formule (52) du Complément F_{VII} peut être évaluée à partir de la formule (27) du présent complément. En comparant ces deux formules [et en remplaçant dans (27) n par v], on obtient en effet :

$$\xi = -\frac{15}{4}\sigma^2 \tag{38}$$

Or le potentiel perturbateur dans F_{VII} est égal à $-gx^3$ alors que nous l'avons pris ici égal à $\sigma\hbar\omega\hat{x}^3$, c'est-à-dire à :

$$\sigma\left(\frac{m^3\omega^5}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} x^3 \tag{39}$$

On a donc :

$$\sigma = -g\left(\frac{\hbar}{m^3\omega^5}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{40}$$

ce qui, reporté dans (38), donne finalement :

$$\xi = -\frac{15}{4}\,\frac{g^2\hbar}{m^3\omega^5} \tag{41}$$

(*ii*) Dans le développement du potentiel au voisinage de $x = 0$, le terme en x^4 est beaucoup plus petit que le terme en x^3, mais il corrige les énergies au premier ordre, alors que le terme en x^3 n'intervient qu'au deuxième ordre (*cf.* § 3-b-β ci-dessus). Il est donc nécessaire d'évaluer simultanément ces deux corrections (qui peuvent être comparables) lorsqu'on étudie de façon précise le spectre de la Figure 3.

Références et conseils de lecture :

Anharmonicité des vibrations d'une molécule diatomique : Herzberg (12.4), Vol. I, Chap. III, § 2.

Complément B_{XI}

Interaction entre les dipôles magnétiques de deux particules de spin 1/2

1 Hamiltonien d'interaction *W* 1147
- 1-a Forme de l'hamiltonien *W*. Interprétation physique . . . 1147
- 1-b Expression équivalente de *W* 1148
- 1-c Règles de sélection 1149

2 Effets de l'interaction dipôle-dipôle sur les sous-niveaux Zeeman des deux particules supposées fixes 1150
- 2-a Cas où les deux particules ont des moments magnétiques différents 1150
- 2-b Cas ou les deux particules ont des moments magnétiques égaux 1153
- 2-c Application : spectre de résonance magnétique du gypse 1155

3 Effets de l'interaction dans un état lié 1155

Nous nous proposons dans ce complément d'étudier, par la théorie des perturbations stationnaires, les niveaux d'énergie d'un système de deux particules de spin 1/2 plongées dans un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0$ et couplées par une interaction dipôle-dipôle magnétique.

De tels systèmes existent effectivement. Par exemple, dans un monocristal de gypse ($CaSO_4$, $2H_20$), les deux protons de chaque molécule d'eau de cristallisation occupent des positions fixes dans l'espace et l'interaction dipôle-dipôle qui existe entre eux fait apparaître une structure fine dans le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Dans l'atome d'hydrogène, il existe également une interaction dipôle-dipôle entre le spin de l'électron et celui du proton. Dans ce dernier cas cependant, les deux particules se déplacent l'une par rapport à l'autre et nous verrons que l'effet de l'interaction dipôle-dipôle est nul par raison de symétrie dans l'état fondamental 1*s*. La structure hyperfine que l'on observe dans cet état est donc due à d'autres interactions (interaction de contact ; *cf.* Chap. XII, §§ B-2 et D-2 et Complément A_{XII}).

1. Hamiltonien d'interaction *W*

1-a. Forme de l'hamiltonien *W*. Interprétation physique

Soient $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ les spins des particules (1) et (2), $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ les moments magnétiques correspondants :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= \gamma_1 \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{M}_2 &= \gamma_2 \mathbf{S}_2 \end{aligned} \tag{1}$$

[γ_1 et γ_2 : rapports gyromagnétiques de (1) et (2)].

Appelons W l'interaction du moment magnétique $\mathbf{M}_2$ avec le champ créé par $\mathbf{M}_1$ au niveau de (2). Si $\mathbf{n}$ désigne le vecteur unitaire de la droite qui joint les deux

particules, r la distance qui les sépare (Fig. 1), W s'écrit :

$$W = \frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_1\gamma_2\frac{1}{r^3}\left[\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3\left(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{n}\right)\left(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}\right)\right] \tag{2}$$

Le calcul qui permet d'obtenir l'expression (2) est en tous points analogue à celui qui est présenté dans le Complément C_{XI} et qui conduit à l'expression de l'interaction entre deux dipôles électriques.

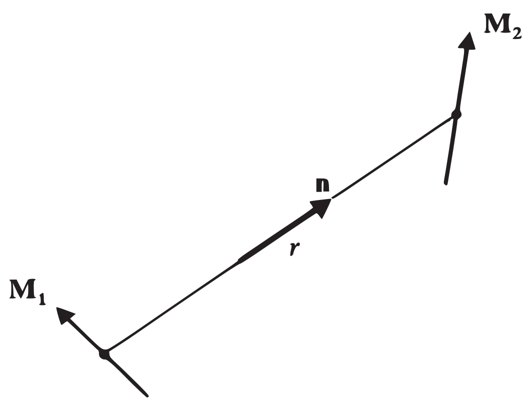


FIGURE *1 – Disposition relative des moments magnétiques* $\mathbf{M}_1$ *et* $\mathbf{M}_2$ *des particules (1) et (2) (*r *est la distance entre les deux particules,* $\mathbf{n}$ *le vecteur unitaire de la droite qui les joint).*

1-b. Expression équivalente de *W*

Soient θ et φ les angles polaires de $\mathbf{n}$. Si l'on pose :

$$\xi(r) = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_1\gamma_2}{r^3} \tag{3}$$

on obtient aisément :

$$\begin{aligned} W &= \xi(r)\Big\{3\left[S_{1z}\cos\theta + \sin\theta\left(S_{1x}\cos\varphi + S_{1y}\sin\varphi\right)\right] \\ &\qquad\qquad \times \left[S_{2z}\cos\theta + \sin\theta\left(S_{2x}\cos\varphi + S_{2y}\sin\varphi\right)\right] - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\Big\} \\ &= \xi(r)\Big\{3\left[S_{1z}\cos\theta + \frac{1}{2}\sin\theta\left(S_{1+}\mathrm{e}^{-i\varphi} + S_{1-}\mathrm{e}^{i\varphi}\right)\right] \\ &\qquad\qquad \times \left[S_{2z}\cos\theta + \frac{1}{2}\sin\theta\left(S_{2+}\mathrm{e}^{-i\varphi} + S_{2-}\mathrm{e}^{i\varphi}\right)\right] - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\Big\} \end{aligned} \tag{4}$$

c'est-à-dire encore :

$$W = \xi(r)\left[T_0 + T_0' + T_1 + T_{-1} + T_2 + T_{-2}\right] \tag{5}$$

où :

$$\begin{cases} T_0 \;= \big(3\cos^2\theta - 1\big)\, S_{1z}\, S_{2z} \\ T_0' \;= -\dfrac{1}{4}\,\big(3\cos^2\theta - 1\big)\,(S_{1+}\, S_{2-} + S_{1-}\, S_{2+}) \\ T_1 \;= \dfrac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{e}^{-i\varphi}\,(S_{1z}\, S_{2+} + S_{1+}\, S_{2z}) \\ T_{-1} = \dfrac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{e}^{i\varphi}\,(S_{1z}\, S_{2-} + S_{1-}\, S_{2z}) \\ T_2 \;= \dfrac{3}{4}\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{-2i\varphi} S_{1+}\, S_{2+} \\ T_{-2} = \dfrac{3}{4}\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{2i\varphi} S_{1-}\, S_{2-} \end{cases} \tag{6}$$

Chacun des termes T_q (ou T_q') figurant dans (5) est, d'après (6), le produit d'une fonction de θ et φ proportionnelle à l'harmonique sphérique d'ordre deux Y_2^q par un opérateur agissant uniquement sur les degrés de liberté de spin [les opérateurs d'espace et de spin figurant dans (6) sont des tenseurs d'ordre deux ; W est souvent appelé pour cette raison “interaction tenseur »].

1-c. Règles de sélection

r, θ et φ sont les coordonnées sphériques de la particule relative associée au système des deux particules (1) et (2). L'opérateur W n'agit que sur ces variables et sur les degrés de liberté de spin des deux particules. Soit $\{|\varphi_{n,l,m}\rangle\}$ une base standard dans l'espace des états $\mathcal{E}_r$ de la particule relative, $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ la base des vecteurs propres communs à S_{1z} et S_{2z} dans l'espace des états de spin ($\varepsilon_1 = \pm, \varepsilon_2 = \pm$). L'espace des états dans lequel agit W peut être rapporté à la base $\{|\varphi_{n,l,m}\rangle \otimes |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ dans laquelle il est très facile, au moyen des expressions (5) et (6), de trouver les règles de sélection auxquelles satisfont les éléments de matrice de W.

α. *Degrés de liberté de spin*

— T_0 ne change ni ε_1, ni ε_2.

— T_0' fait “basculer” les deux spins en sens inverse :

$$|+,-\rangle \longrightarrow |-,+\rangle \quad \text{et} \quad |-,+\rangle \longrightarrow |+,-\rangle$$

— T_1 fait basculer un seul des deux spins vers le haut :

$$|-,\varepsilon_2\rangle \longrightarrow |+,\varepsilon_2\rangle \quad \text{ou} \quad |\varepsilon_1,-\rangle \longrightarrow |\varepsilon_1,+\rangle$$

— De même, T_{-1} fait basculer un seul des deux spins vers le bas :

$$|+,\varepsilon_2\rangle \longrightarrow |-,\varepsilon_2\rangle \quad \text{ou} \quad |\varepsilon_1,+\rangle \longrightarrow |\varepsilon_1,-\rangle$$

— Enfin, T_2 et T_{-2} font basculer respectivement les deux spins vers le haut et vers le bas :

$$|-,-\rangle \longrightarrow |+,+\rangle \quad \text{et} \quad |+,+\rangle \longrightarrow |-,-\rangle$$

β. Degrés de liberté orbitaux

Lorsqu'on calcule l'élément de matrice de $\xi(r)T_q$ entre l'état $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ et l'état $|\varphi_{n',l',m'}\rangle$, on voit apparaître l'intégrale angulaire :

$$\int Y_{l'}^{m'*}(\theta,\varphi)\; Y_2^q(\theta,\varphi)\; Y_l^m(\theta,\varphi)\,\mathrm{d}\Omega \tag{7}$$

qui, d'après les résultats du Complément C_X, n'est différente de zéro que pour :

$$l' = l,\; l-2,\; l+2 \tag{8a}$$

$$m' = m+q \tag{8b}$$

Notons que le cas $l = l' = 0$, bien que non contradictoire avec (8), est exclu car on doit pouvoir former un triangle avec l, l' et 2, ce qui est impossible lorsque $l = l' = 0$; on a donc nécessairement :

$$l, l' \geq 1 \tag{8c}$$

2. Effets de l'interaction dipôle-dipôle sur les sous-niveaux Zeeman des deux particules supposées fixes

Dans ce § 2, nous supposerons les deux particules fixes dans l'espace. Nous ne quantifierons donc que les degrés de liberté de spin et considèrerons les quantités r, B et ε comme des paramètres donnés.

Les deux particules sont plongées dans un champ statique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz. L'hamiltonien Zeeman H_0 qui décrit l'interaction des deux moments magnétiques de spin avec $\mathbf{B}_0$ s'écrit par suite :

$$H_0 = \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z} \tag{9}$$

avec :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= -\gamma_1 B_0 \\ \omega_2 &= -\gamma_2 B_0 \end{aligned} \tag{10}$$

En présence de l'interaction dipôle-dipôle W, l'hamiltonien total H du système devient :

$$H = H_0 + W \tag{11}$$

Nous supposerons le champ B_0 suffisamment grand pour que l'on puisse traiter W comme une perturbation de H_0.

2-a. Cas où les deux particules ont des moments magnétiques différents

α. Niveaux Zeeman et spectre de résonance magnétique en l'absence d'interaction

D'après (9), on a :

$$H_0|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle = \frac{\hbar}{2}\left(\varepsilon_1\omega_1 + \varepsilon_2\omega_2\right)|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle \tag{12}$$

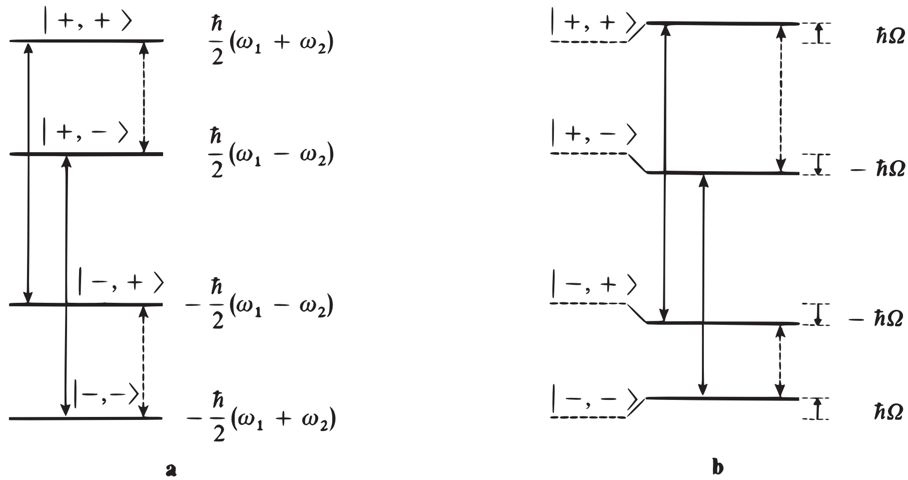


FIGURE 2 – *Niveaux d'énergie des deux particules de spin 1/2, plongées dans un champ statique* $\mathbf{B}_0$ *parallèle à* Oz*. Les deux pulsations de Larmor* $\omega_1 = -\gamma_1 B_0$ *et* $\omega_2 = -\gamma_2 B_0$ *sont supposées différentes.*
Pour la figure a, les niveaux d'énergie sont calculés en ne tenant pas compte de l'interaction dipôle-dipôle W *entre les deux spins.*
Pour la figure b, on tient compte de cette interaction ; les niveaux subissent un déplacement dont la valeur approchée, au premier ordre en W*, est indiquée sur la partie droite de la figure. Les flèches en traits pleins relient les niveaux entre lesquels* S_{1x} *a un élément de matrice non nul, les flèches en traits tiretés ceux pour lesquels c'est* S_{2x}*.*

La Figure 2a représente les niveaux d'énergie du système des deux spins en l'absence d'interaction dipôle-dipôle (on a supposé $\omega_1 > \omega_2 > 0$). Comme $\omega_1 \neq \omega_2$, ces niveaux sont tous non dégénérés.

Si l'on applique au système un champ de radiofréquence $\mathbf{B}_1 \cos\omega t$ parallèle à Ox, on obtient une série de raies de résonance magnétique. Les fréquences de ces résonances correspondent aux diverses fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution de $\langle \gamma_1 S_{1x} + \gamma_2 S_{2x} \rangle$ (le champ de radiofréquence interagit en effet avec la composante sur Ox du moment magnétique total). Les flèches en traits pleins (tiretés) de la Figure 2a relient les niveaux entre lesquels $S_{1x}(S_{2x})$ a un élément de matrice non nul. On voit ainsi qu'il y a deux pulsations de Bohr distinctes, égales à ω_1 et ω_2 (Fig. 3a), qui correspondent tout simplement aux résonances des spins individuels (1) et (2).

β. *Modifications apportées par l'interaction*

Comme tous les niveaux de la Figure 2a sont non dégénérés, l'effet de W s'obtient au premier ordre en calculant les éléments diagonaux de W, $\langle \varepsilon_1, \varepsilon_2 | W | \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle$. Il ressort clairement des expressions (5) et (6) que, seul, le terme T_0 donne une

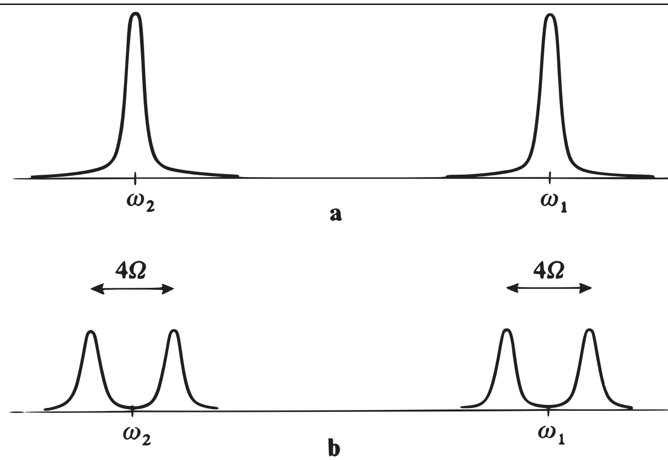


FIGURE 3 – *Les fréquences de Bohr apparaissant dans l'évolution de $\langle S_{1x}\rangle$ et $\langle S_{2x}\rangle$ donnent les positions des raies de résonance magnétique observables sur le système des deux spins (transitions correspondant aux flèches de la Figure 2). En l'absence d'interaction dipôle-dipôle, on obtient deux résonances, correspondant à chacun des deux spins (fig. a). L'interaction dipôle-dipôle se traduit par un dédoublement de chacune des deux raies précédentes (fig. b).*

contribution non nulle à cet élément de matrice, qui vaut :

$$\langle \varepsilon_1, \varepsilon_2 | W | \varepsilon_1, \varepsilon_2 \rangle = \xi(r) \left(3\cos^2\theta - 1\right) \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \hbar^2}{4} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \, \hbar\Omega \tag{13}$$

avec :

$$\Omega = \frac{\hbar}{4}\xi(r)\left(3\cos^2\theta - 1\right) = \frac{-\hbar\mu_0}{16\pi}\,\frac{\gamma_1\gamma_2}{r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{14}$$

Comme W est très petit devant H_0, on a :

$$\Omega \ll \omega_1 - \omega_2 \tag{15}$$

On en déduit immédiatement les déplacements des niveaux au premier ordre en W : $\hbar\Omega$ pour $|+,+\rangle$ et $|-,-\rangle$, $-\hbar\Omega$ pour $|+,-\rangle$, et pour $|-,+\rangle$ (Fig. 2b).

Que devient alors le spectre de résonance magnétique de la Figure 3a ? Si l'on ne s'intéresse qu'aux raies dont l'intensité est d'ordre zéro en W (c'est-à-dire celles qui tendent vers les raies de la Figure 2a lorsque W tend vers zéro) il suffit, pour calculer les fréquences de Bohr apparaissant dans $\langle S_{1x}\rangle$ et $\langle S_{2x}\rangle$, d'utiliser l'expression des vecteurs propres à l'ordre zéro [1]. Ce sont alors les mêmes transitions qui interviennent (comparer les flèches des Figures 2a et 2b). On voit cependant que les deux raies correspondant à la fréquence ω_1 en l'absence de couplage (flèches en traits pleins) ont maintenant des fréquences différentes : $\omega_1 + 2\Omega$ et $\omega_1 - 2\Omega$; de même les deux raies correspondant à ω_2 (flèches en traits tiretés) ont maintenant

1. Si l'on utilisait l'expression des vecteurs propres à un ordre supérieur en W, on verrait apparaître d'autres raies d'intensité plus faible (elles disparaissent lorsque $W \longrightarrow 0$).

pour fréquences $\omega_2+2\Omega$ et $\omega_2-2\Omega$. Le spectre de résonance magnétique se compose donc maintenant de deux “doublets” centrés en ω_1 et ω_2, l’intervalle entre les deux composantes de chaque doublet étant égal à 4Ω (Fig. 3b).

Ainsi, l’interaction dipôle-dipôle a fait apparaître dans le spectre de résonance magnétique une structure fine dont on peut donner une interprétation physique simple. Le moment magnétique $\mathbf{M}_1$ associé à $\mathbf{S}_1$ crée au niveau de la particule (2) un “champ local” $\mathbf{b}$. Comme nous supposons $\mathbf{B}_0$ très grand, $\mathbf{S}_1$ précesse très rapidement autour de Oz de sorte que l’on peut raisonner uniquement sur la composante S_{1z} (le champ local créé par les autres composantes oscille trop vite pour avoir un effet important). Le champ local $\mathbf{b}$ n’a donc pas le même sens suivant que le spin est dans l’état $|+\rangle$ ou $|-\rangle$, c’est-à-dire suivant qu’il pointe vers le haut ou vers le bas. Il s’ensuit que le champ total “vu” par la particule (2), qui est la somme de $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{b}$, peut prendre deux valeurs possibles [2], ce qui explique l’apparition de deux fréquences de résonance pour le spin (2). Le même raisonnement permettrait évidemment de comprendre l’origine du doublet centré en ω_1.

2-b. Cas ou les deux particules ont des moments magnétiques égaux

α. *Niveaux Zeeman et spectre de résonance magnétique en l’absence d’interaction*

La formule (12) demeure valable à condition de prendre ω_1 et ω_2 égaux. Nous poserons donc :

$$\omega_1=\omega_2=\omega=-\gamma B_0 \tag{16}$$

Les niveaux d’énergie sont représentés sur la Figure (4a). Les niveaux supérieur $|+,+\rangle$ et inférieur $|-,-\rangle$, d’énergies $\hbar\omega$ et $-\hbar\omega$, sont non dégénérés. Par contre, le niveau intermédiaire, d’énergie 0, est dégénéré deux fois : il lui correspond les deux états propres $|+,-\rangle$ et $|-,+\rangle$.

Les fréquences des raies de résonance magnétique s’obtiennent en cherchant les fréquences de Bohr qui interviennent dans l’évolution de $\langle S_{1x}+S_{2x}\rangle$ (le moment magnétique total est cette fois proportionnel au spin total $\mathbf{S}=\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2$). On obtient aisément les quatre transitions représentées par des flèches sur la Figure 4a, et qui correspondent à une pulsation unique ω ; ceci donne finalement le spectre de la Figure 5a.

β. *Modifications apportées par l’interaction*

Les déplacements des niveaux non dégénérés $|+,+\rangle$ et $|-,-\rangle$ s’obtiennent comme plus haut, et sont égaux tous deux à $\hbar\Omega$ [il faut toutefois remplacer, dans l’expression (14) de Ω, γ_1 et γ_2 par γ].

Comme le niveau intermédiaire est dégénéré deux fois, l’effet de W sur ce niveau s’obtient maintenant en diagonalisant la matrice qui représente la restriction de W à l’intérieur du sous-espace $\{|+,-\rangle,|-,+\rangle\}$. Le calcul des éléments diagonaux s’effectue comme plus haut et donne :

$$\langle+,-|W|+,-\rangle=\langle-,+|W|-,+\rangle=-\hbar\Omega \tag{17}$$

2. En fait, comme $|\mathbf{B}_0|\gg|\mathbf{b}|$, c’est seulement la composante de $\mathbf{b}$ sur $\mathbf{B}_0$ qui intervient.

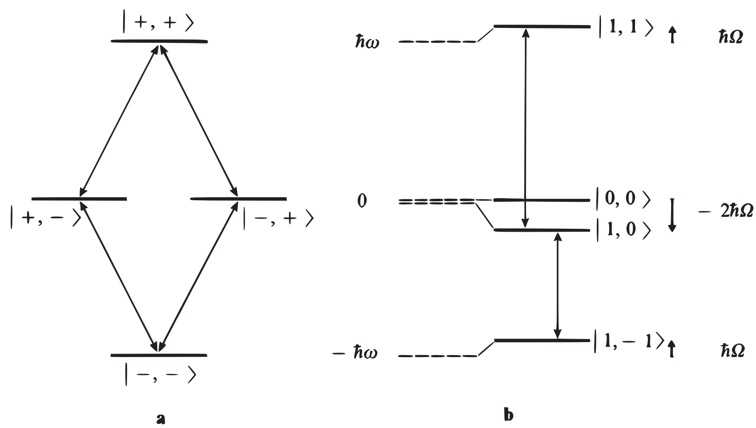


FIGURE 4 – *Les deux particules de spin 1/2 sont supposées avoir même moment magnétique, et par suite même pulsation de Larmor $\omega = -\gamma B_0$.*
En l'absence d'interaction dipôle-dipôle, on obtient trois niveaux, dont l'un est dégénéré deux fois (fig. a). Sous l'effet de l'interaction dipôle-dipôle (fig. b), les niveaux précédents subissent des déplacements dont les valeurs approchées (au premier ordre en W) sont indiquées sur la partie droite de la figure. A l'ordre zéro en W, les états stationnaires sont les états propres $|S, M\rangle$ du spin total. Les flèches relient les niveaux entre lesquels $S_{1x} + S_{2x}$ a un élément de matrice non nul.

Quant à l'élément non diagonal $\langle +, -|W|-, +\rangle$, on voit aisément sur les expressions (5) et (6) que, seul, le terme T_0' y contribue :

$$\begin{aligned}\langle +, -|W|-, +\rangle &= -\frac{\xi(r)}{4}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \times \langle +, -|(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+})|-, +\rangle \\ &= -\xi(r)\frac{\hbar^2}{4}\left(3\cos^2\theta - 1\right) = -\hbar\Omega \qquad (18)\end{aligned}$$

Nous sommes donc conduits à la diagonalisation de la matrice :

$$-\hbar\Omega\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & 1\end{pmatrix} \qquad (19)$$

qui admet les valeurs propres $-2\hbar\Omega$ et 0 associées respectivement aux vecteurs propres $|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle + |-, +\rangle)$ et $|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle - |-, +\rangle)$.

La Figure 4b représente les niveaux d'énergie du système des deux spins couplés ; les énergies sont données à l'ordre 1 en W, les états propres à l'ordre 0.

On remarque que ces états propres ne sont autres que les états propres $|S, M\rangle$ communs à $\mathbf{S}^2$ et S_z, où $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ est le spin total. L'opérateur S_x, commutant avec $\mathbf{S}^2$, ne peut coupler que les états du triplet $|1, 0\rangle$ et $|1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$ et $|1, -1\rangle$, ce qui donne les deux transitions représentées par des flèches sur la Figure 4b, et auxquelles correspondent les fréquences de Bohr $\omega + 3\Omega$ et $\omega - 3\Omega$. Le spectre de résonance magnétique se compose donc d'un doublet centré en ω, l'écart entre les deux composantes du doublet étant égal à 6Ω (Fig. 5b).



FIGURE 5 – *Allure du spectre de résonance magnétique observable sur un système de deux spins 1/2, de même rapport gyromagnétique, plongés dans un champ statique B_0.*
En l'absence d'interaction dipôle-dipôle, on observe une seule résonance (fig. a). En présence d'une interaction dipôle-dipôle (fig. b), la raie précédente se dédouble ; l'écart 6Ω entre les deux composantes du doublet est proportionnel à $3\cos^2\theta - 1$, θ étant l'angle entre le champ statique B_0 et la droite qui joint les deux particules.

2-c. Application : spectre de résonance magnétique du gypse

Le cas étudié dans le § 2-b ci-dessus correspond à celui des deux protons d'une molécule d'eau de cristallisation dans un monocristal de gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) : ces deux protons ont en effet des moments magnétiques identiques et on peut considérer qu'ils occupent des positions fixes dans le cristal. De plus, ils sont beaucoup plus proches l'un de l'autre que des autres protons (appartenant aux autres molécules d'eau) ; comme l'interaction dipôle-dipôle décroît très vite lorsque la distance augmente (loi en $1/r^3$), on peut négliger les interactions entre protons appartenant à des molécules d'eau différentes.

On observe effectivement que le spectre de résonance magnétique comporte un doublet [3] dont la séparation dépend de l'angle θ entre le champ $\mathbf{B}_0$ et la droite qui joint les deux protons. Si l'on fait tourner le cristal par rapport au champ $\mathbf{B}_0$, cet angle θ varie et l'écart entre les deux composantes du doublet change. On peut ainsi, en étudiant les variations de cet écart, déterminer la position des molécules d'eau par rapport aux axes cristallographiques.

Lorsque l'échantillon étudié n'est pas un monocristal, mais une poudre constituée de petits monocristaux orientés de manière aléatoire, θ prend toutes les valeurs possibles. On observe alors une raie large, due à la superposition de doublets de séparation variable.

3. Effets de l'interaction dans un état lié

Nous supposons maintenant que les deux particules (1) et (2) ne sont pas fixes, mais peuvent se déplacer l'une par rapport à l'autre.

Considérons par exemple le cas de l'atome d'hydrogène, constitué d'un proton et d'un électron. Lorsqu'on ne tient compte que des forces électrostatiques, l'état fondamental de cet atome (dans le repère du centre de masse) est décrit par le ket $|\varphi_{1,0,0}\rangle$ repéré par les nombres quantiques $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ (*cf.* Chap. VII). Le

3. En fait, il y a dans un monocristal de gypse deux types de molécules d'eau, d'orientations différentes, et par suite deux doublets correspondant aux deux valeurs possibles pour θ.

proton et l'électron sont en fait des particules de spin 1/2. Le niveau fondamental est donc dégénéré quatre fois et une base possible dans le sous-espace correspondant est constituée par les quatre vecteurs :

$$\{|\varphi_{1,0,0}\rangle \otimes |\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} \tag{20}$$

où ε_1 et ε_2, égaux à + ou −, représentent respectivement les valeurs propres de S_z et I_z (**S** et **I** : spins de l'électron et du proton).

Quel est l'effet, sur cet état fondamental, de l'interaction dipôle-dipôle entre **S** et **I** ? Les éléments de matrice de W sont très petits devant l'écart d'énergie entre l'état $1s$ et les états excités, de sorte qu'il est possible de traiter l'effet de W par la théorie des perturbations. Il s'obtient au premier ordre en diagonalisant la matrice 4×4 d'éléments $\langle\varphi_{1,0,0}, \varepsilon_1', \varepsilon_2'|W|\varphi_{1,0,0}, \varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$. Le calcul de ces éléments de matrice fait intervenir d'après (5) et (6) des intégrales angulaires de la forme :

$$\int Y_0^{0*}(\theta,\varphi)\; Y_2^q(\theta,\varphi)\; Y_0^0(\theta,\varphi)\, \mathrm{d}\Omega \tag{21}$$

qui sont nulles d'après les règles de sélection établies au § 1-c ci-dessus [dans ce cas particulier, on peut d'ailleurs montrer très simplement que l'intégrale (21) est nulle : en effet, Y_0^0 étant une constante, l'expression (21) est proportionnelle au produit scalaire de Y_2^q par Y_0^0, qui est nul par suite des relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques].

L'interaction dipôle-dipôle ne modifie donc pas au premier ordre l'énergie de l'état fondamental. Elle intervient par contre dans la structure (hyperfine) des états excités de $l \geq 1$. En effet, il faut alors calculer des éléments de matrice $\langle\varphi_{n,l,m'}, \varepsilon_1', \varepsilon_2'|W|\varphi_{n,l,m}, \varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$, c'est-à-dire des intégrales :

$$\int Y_l^{m'*}(\theta,\varphi)\; Y_2^q(\theta,\varphi)\; Y_l^m(\theta,\varphi)\, \mathrm{d}\Omega \tag{22}$$

qui d'après (8c) sont non nulles dès que $l \geq 1$.

Références et conseils de lecture :

Manifestations expérimentales en résonance magnétique nucléaire de l'interaction dipolaire entre deux spins en réseau rigide : Abragam (14.1), Chap. IV, § II et Chap. VII, § IA ; Slichter (14.2), Chap. 3 ; Pake (14.6).

Complément C_{XI}

Forces de Van der Waals

1 Hamiltonien d'interaction électrostatique entre deux atomes d'hydrogène 1158

1-a Notations 1158

1-b Calcul de l'énergie d'interaction électrostatique 1159

2 Forces de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental $1s$ 1160

2-a Existence d'une énergie d'attraction en $-C/R^6$ 1160

2-b Calcul approché de la constante C 1162

2-c Discussion physique 1162

3 Forces de Van der Waals entre un atome d'hydrogène dans l'état $1s$ et un atome d'hydrogène dans l'état $2p$. 1164

3-a Energies des états stationnaires du système des deux atomes ; effet de résonance 1164

3-b Transfert d'excitation d'un atome à l'autre 1165

4 Interaction d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental avec une paroi conductrice 1166

Les forces qui s'exercent entre deux atomes neutres changent de caractère suivant l'ordre de grandeur de la distance R qui sépare ces deux atomes.

Considérons par exemple deux atomes d'hydrogène. Lorsque R est de l'ordre des dimensions atomiques (c'est-à-dire de l'ordre du rayon de Bohr a_0), les fonctions d'onde électroniques se recouvrent et les deux atomes s'attirent car ils ont tendance à former une molécule H_2 : l'énergie potentielle du système présente un minimum [1] pour une certaine valeur R_e de la distance R. L'origine physique de cette attraction, c'est-à-dire de la liaison chimique, tient au fait que les électrons peuvent osciller entre les deux atomes (*cf.* §§ C-2-c et C-3-d du Chapitre IV) : les fonctions d'onde stationnaires des deux électrons ne sont plus localisées autour de l'un des deux noyaux seulement, ce qui abaisse l'énergie de l'état fondamental (*cf.* Complément G_{XI}).

A plus grande distance, l'allure des phénomènes change complètement : les électrons ne peuvent plus passer d'un atome à l'autre car l'amplitude de probabilité d'un tel processus décroît comme le recouvrement des fonctions d'onde, c'est-à-dire exponentiellement avec la distance. L'effet prépondérant est alors l'interaction électrostatique entre les moments dipolaires électriques des deux atomes neutres, ce qui donne naissance à une énergie d'attraction globale décroissant, non plus exponentiellement, mais en $1/\mathrm{R}^6$: c'est là l'origine des *forces de Van der Waals* que nous nous proposons d'étudier dans ce complément, en utilisant la théorie des perturbations stationnaires (et en nous limitant, pour simplifier, au cas de deux atomes d'hydrogène).

Il faut bien voir que la nature profonde des forces de Van der Waals et des forces responsables de la liaison chimique est la même : l'hamiltonien de base est

1. A très courte distance, les forces répulsives entre noyaux l'emportent toujours.

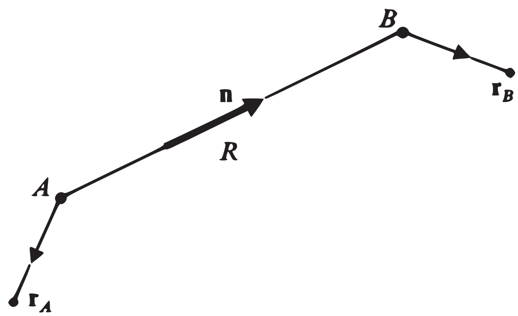


FIGURE *1 – Disposition relative des deux atomes d'hydrogène. R est la distance entre les deux protons situés en A et B, $\mathbf{n}$ le vecteur unitaire de la droite qui les joint ; $\mathbf{r}_A$ et $\mathbf{r}_B$ sont les vecteurs positions des deux électrons par rapport aux points A et B respectivement.*

toujours électrostatique. Ce sont seulement les variations avec R des énergies des états stationnaires quantiques du système des deux atomes qui permettent de définir et de différencier ces deux types de forces.

Les forces de Van der Waals jouent un rôle important en chimie physique, notamment lorsque les deux atomes considérés n'ont pas d'électrons de valence (forces entre atomes de gaz rare, entre molécules stables, etc.). Elles sont en partie responsables des différences entre le comportement d'un gaz réel et celui d'un gaz parfait. Enfin, comme nous l'avons déjà dit, ce sont des forces à longue portée, et c'est la raison pour laquelle elles interviennent dans la stabilité des colloïdes.

Nous commencerons par déterminer l'expression de l'hamiltonien d'interaction dipôle-dipôle entre deux atomes d'hydrogène neutres (§ 1), ce qui nous permettra d'étudier ensuite les forces de Van der Waals entre deux atomes dans l'état $1s$ (§ 2), ou entre un atome dans l'état $2p$ et un atome dans l'état $1s$ (§ 3) ; nous montrerons enfin (§ 4) qu'un atome d'hydrogène dans l'état $1s$ est attiré par son image électrique dans une paroi parfaitement conductrice.

1. Hamiltonien d'interaction électrostatique entre deux atomes d'hydrogène

1-a. Notations

Les deux protons des deux atomes d'hydrogène sont supposés immobiles aux points A et B (Fig. 1). Nous poserons :

$$\mathbf{R} = \mathbf{OB} - \mathbf{OA} \tag{1}$$

$$R = |\mathbf{R}| \tag{2}$$

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} \tag{3}$$

R est la distance entre les deux atomes, $\mathbf{n}$ le vecteur unitaire de la droite qui les joint. Soient $\mathbf{r}_A$ le vecteur position par rapport au point A de l'électron attaché à

l'atome (A), $\mathbf{r}_B$ le vecteur position par rapport à B de l'électron attaché à l'atome (B) ; on désigne par :

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}_A = q\mathbf{r}_A \tag{4}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}_B = q\mathbf{r}_B \tag{5}$$

les moments dipolaires électriques des deux atomes (q est la charge de l'électron).

Nous supposerons dans tout ce complément que :

$$R \gg |\mathbf{r}_A| \, , |\mathbf{r}_B| \tag{6}$$

Tout en étant identiques, les électrons des deux atomes sont donc bien séparés et leurs fonctions d'onde ne se recouvrent pas, de sorte qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer le postulat de symétrisation (cf. Chap. XIV, § D-2-b).

1-b. Calcul de l'énergie d'interaction électrostatique

L'atome (A) crée au niveau de (B) un potentiel électrostatique U avec lequel les charges de (B) interagissent, ce qui donne naissance à une énergie d'interaction $\mathcal{W}$.

Nous avons vu dans le Complément E_X que l'on peut calculer U en fonction des moments multipolaires de l'atome (A), de R et de $\mathbf{n}$. Comme (A) est neutre, la contribution la plus importante à U est celle du moment dipolaire électrique $\boldsymbol{\mathcal{D}}_A$. De même, comme (B) est neutre, le terme le plus important dans $\mathcal{W}$ provient de l'interaction entre le moment dipolaire $\boldsymbol{\mathcal{D}}_B$ de (B) et le champ électrique $\mathbf{E} = -\boldsymbol{\nabla} U$ créé essentiellement par $\boldsymbol{\mathcal{D}}_A$, ce qui explique le nom "d'interaction dipôle-dipôle" donné au terme le plus important de $\mathcal{W}$. Il existe bien sûr des termes plus petits (dipôle-quadrupôle $\mathcal{W}_{dq}$ et $\mathcal{W}_{qd}$, quadrupôle-quadrupôle $\mathcal{W}_{qq}$, etc.) et $\mathcal{W}$ s'écrit en réalité :

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}_{dd} + \mathcal{W}_{dq} + \mathcal{W}_{qd} + \mathcal{W}_{qq} + \cdots \tag{7}$$

Pour calculer $\mathcal{W}_{dd}$, nous partirons de l'expression du potentiel électrostatique créé par $\boldsymbol{\mathcal{D}}_A$ au niveau de (B) :

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\boldsymbol{\mathcal{D}}_A \cdot \mathbf{R}}{R^3} \tag{8}$$

d'où l'on tire :

$$\mathbf{E} = -\boldsymbol{\nabla}_\mathbf{R} U = -\frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R^3} \left[\mathbf{r}_A - 3\left(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{n}\right)\mathbf{n}\right] \tag{9}$$

et par suite :

$$\mathcal{W}_{dd} = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}}_\mathbf{B} = \frac{\text{e}^2}{R^3} \left[\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3\left(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{n}\right)\left(\mathbf{r}_B \cdot \mathbf{n}\right)\right] \tag{10}$$

On a posé $e^2 = q^2/4\pi\varepsilon_0$ et utilisé les expressions (4) et (5) de $\boldsymbol{\mathcal{D}}_A$ et $\boldsymbol{\mathcal{D}}_B$. Nous prendrons dans ce complément l'axe Oz parallèle à $\mathbf{n}$, de sorte que (10) s'écrit :

$$\mathcal{W}_{dd} = \frac{e^2}{R^3} \left(x_A x_B + y_A y_B - 2 z_A z_B\right) \tag{11}$$

En mécanique quantique, $\mathcal{W}_{dd}$ devient un opérateur W_{dd}, obtenu en remplaçant dans (11) x_A, y_A, ... z_B par les observables correspondantes X_A, Y_A, ... Z_B agissant dans l'espace des états $\mathcal{E}_A$ et $\mathcal{E}_B$ des deux atomes d'hydrogène[2] :

$$W_{dd} = \frac{e^2}{R^3} \left(X_A X_B + Y_A Y_B - 2 Z_A Z_B \right) \tag{12}$$

2. Forces de Van der Waals entre deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental $1s$

2-a. Existence d'une énergie d'attraction en $-C/R^6$

α. Principe du calcul

L'hamiltonien du système est :

$$H = H_{0A} + H_{0B} + W_{dd} \tag{13}$$

où H_{0A} et H_{0B} sont les énergies des atomes (A) et (B) supposés isolés.

En l'absence de W_{dd}, les états propres de H sont donnés par l'équation :

$$(H_{0A} + H_{0B}) \left| \varphi^A_{n,l,m}; \varphi^B_{n',l'm'} \right\rangle = (E_n + E_{n'}) \left| \varphi^A_{n,l,m}; \varphi^B_{n',l',m'} \right\rangle \tag{14}$$

où les $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ et les E_n ont été calculés au § C du Chapitre VII. En particulier, l'état fondamental de $H_{0A} + H_{0B}$ est$|\, \varphi^A_{1,0,0}; \varphi^B_{1,0,0}\rangle$, d'énergie $-2E_I$ et non dégénéré (on ne tient pas compte des spins).

Le problème est d'évaluer le déplacement de cet état fondamental dû à W_{dd}, en particulier sa dépendance en R. Ce déplacement représente en quelque sorte l'énergie potentielle d'interaction des deux atomes dans l'état fondamental.

Comme W_{dd} est petit devant H_{0A} et H_{0B}, on peut calculer son effet par la théorie des perturbations stationnaires.

β. Effet de l'interaction dipôle-dipôle au premier ordre

La correction au premier ordre :

$$\varepsilon_1 = \left\langle \varphi^A_{1,0,0}\,; \varphi^B_{1,0,0} \left| W_{dd} \right| \varphi^A_{1,0,0}; \varphi^B_{1,0,0} \right\rangle \tag{15}$$

est nulle ; en effet, ε_1 fait intervenir, d'après l'expression (12) de W_{dd}, des produits de la forme $\left\langle \varphi^A_{1,0,0} \left| X_A \right| \varphi^A_{1,0,0} \right\rangle \left\langle \varphi^B_{1,0,0} \left| X_B \right| \varphi^B_{1,0,0} \right\rangle$ (et des quantités analogues où X_A est remplacé par Y_A, Z_A et X_B par Y_B, Z_B) qui sont nuls car, dans un état stationnaire de l'atome, les valeurs moyennes des composantes de l'opérateur position sont nulles.

Remarque:

Les autres termes $W_{dq}, W_{qd}, W_{qq} \ldots$ issus du développement (7) font intervenir des produits de deux moments multipolaires, l'un relatif à (A), l'autre à

2. On ne quantifie pas les degrés de liberté externes de translation des deux atomes : on suppose pour simplifier les deux protons infiniment lourds et immobiles. Dans (12), R est donc un paramètre et non une observable.

(B), et dont l'un au moins est d'ordre supérieur à 1. Leur contribution est également nulle au premier ordre : en effet, elle s'exprime en fonction des valeurs moyennes dans l'état fondamental d'opérateurs multipolaires d'ordre supérieur ou égal à un ; or on sait (*cf.* Complément E_X, § 2-c) que de telles valeurs moyennes sont nulles dans un état $l = 0$ (règle du triangle des coefficients de Clebsch-Gordan). Il faut donc calculer l'effet de W_{dd} au deuxième ordre, qui constitue ainsi la correction la plus importante à l'énergie.

γ. *Effet de l'interaction dipôle-dipôle au deuxième ordre*

D'après les résultats du Chapitre XI, la correction d'ordre 2 à l'énergie s'écrit :

$$\varepsilon_2 = \sum\nolimits'_{nlm,\ n'l'm'} \frac{\left|\left\langle \varphi^A_{n,l,m}\,;\varphi^B_{n',l',m'}\left|W_{dd}\right|\varphi^A_{1,0,0};\,\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle\right|^2}{-2E_I - E_n - E_{n'}} \tag{16}$$

où la notation $\sum'$ signifie que l'état $\left|\varphi^A_{1,0,0}\,;\,\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle$ est exclu de la sommation [3].

Comme W_{dd} est proportionnel à $1/R^3$, ε_2 est proportionnel à $1/R^6$. D'autre part, tous les dénominateurs d'énergie sont négatifs puisque l'on part de l'état fondamental. Donc *l'interaction dipôle-dipôle donne naissance à une énergie négative en* $1/R^6$:

$$\varepsilon_2 = -\frac{C}{R^6} \tag{17}$$

Les forces de Van der Waals sont donc attractives et varient en $1/R^7$.

Calculons enfin le développement de l'état fondamental au premier ordre inclus en W_{dd}. Il vient, d'après la formule (B-11) du Chapitre XI :

$$\begin{aligned}|\psi_0\rangle = &\left|\varphi^A_{1,0,0}\,;\,\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle \\ &+ \sum\nolimits'_{nlm,\ n'l'm'} \left|\varphi^A_{n,l,m}\,;\,\varphi^B_{n'l'm'}\right\rangle \frac{\left\langle \varphi^A_{n,l,m}\,;\varphi^B_{n',l',m'}\left|W_{dd}\right|\varphi^A_{1,0,0};\,\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle}{-2E_I - E_n - E_{n'}} + \dots\end{aligned} \tag{18}$$

Remarque:

Les éléments de matrice figurant dans les expressions (16) et (18) font intervenir les quantités $\left\langle \varphi^A_{n,l,m}\left|X_A\right|\varphi^A_{1,0,0}\right\rangle \left\langle \varphi^B_{n',l',m'}\left|X_B\right|\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle$ (et des quantités analogues où X_A et X_B sont remplacés par Y_A et Y_B ou Z_A et Z_B) qui ne sont différentes de zéro que si $l = 1$ et $l' = 1$. Ces quantités sont en effet proportionnelles à des produits d'intégrales angulaires

$$\left[\int Y_l^{m*}(\Omega_A)\,Y_1^q(\Omega_A)\,Y_0^0(\Omega_A)\,\mathrm{d}\Omega_A\right] \times \left[\int Y_{l'}^{m'*}(\Omega_B)\,Y_1^{q'}(\Omega_B)\,Y_0^0(\Omega_B)\,\mathrm{d}\Omega_B\right]$$

qui, d'après les résultats du Complément C_X, sont nulles si $l \neq 1$ ou $l' \neq 1$. On peut donc, dans (16) et (18), remplacer l et l' par 1.

3. Cette sommation porte d'ailleurs, non seulement sur les états liés, mais également sur la partie continue du spectre de $H_{0A} + H_{0B}$.

2-b. Calcul approché de la constante C

D'après (16) et (12), la constante C figurant en (17) est donnée par :

$$C = e^4 \sum\nolimits'_{nlm,\ n'l'm'} \frac{\left|\left\langle \varphi^A_{n,l,m}\,;\varphi^B_{n',l',m'}\right|(X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B)\left|\,\varphi^A_{1,0,0};\,\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle\right|^2}{2E_I + E_n + E_{n'}} \tag{19}$$

On a forcément $n \geqslant 2$ et $n' \geqslant 2$. Pour les états liés, $|E_n| = E_I/n^2$ est petit devant E_I et l'on commet une erreur peu importante en remplaçant dans (19) E_n et $E_{n'}$ par 0. Pour les états du spectre continu, E_n varie de 0 à $+\infty$. Les éléments de matrice du numérateur sont cependant petits dès que E_n est appréciable, car les oscillations spatiales de la fonction d'onde sont alors nombreuses dans la région où $\varphi_{1,0,0}(\mathbf{r})$ est non nulle.

On peut donc, pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de C, remplacer tous les dénominateurs d'énergie de (19) par $2E_I$. En utilisant la relation de fermeture et le fait que l'élément diagonal de W_{dd} est nul (§ 2-a-β), on obtient alors :

$$C \simeq \frac{e^4}{2E_I}\left\langle \varphi^A_{1,0,0};\,\varphi^B_{1,0,0}\right|(X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B)^2\left|\varphi^A_{1,0,0};\,\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle \tag{20}$$

Cette expression est simple à calculer : en raison de la symétrie sphérique de l'état 1s, les valeurs moyennes des termes croisés du type $X_A Y_A, X_B Y_B$, ... sont nulles ; par ailleurs, et toujours pour la même raison, les diverses quantités :

$$\left\langle \varphi^A_{1,0,0}\left|X_A^2\right|\varphi^A_{1,0,0}\right\rangle, \left\langle \varphi^A_{1,0,0}\left|Y_A^2\right|\varphi^A_{1,0,0}\right\rangle ..., \left\langle \varphi^B_{1,0,0}\left|Z_B^2\right|\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle$$

sont toutes égales entre elles, leur valeur commune coïncidant avec le tiers de la valeur moyenne de $\mathbf{R}_A^2 = X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2$. On obtient donc finalement, en utilisant l'expression de la fonction d'onde $\varphi_{1,0,0}(\mathbf{r})$:

$$C \simeq \frac{e^4}{2E_I} \times 6\left|\left\langle \varphi^A_{1,0,0}\right|\frac{\mathbf{R}_A^2}{3}\left|\varphi^A_{1,0,0}\right\rangle\right|^2 = 6\ e^2 a_0^5 \tag{21}$$

(où a_0 est le rayon de Bohr) et, par suite :

$$\varepsilon_2 \simeq -6e^2\frac{a_0^5}{R^6} = -6\frac{e^2}{R}\left(\frac{a_0}{R}\right)^5 \tag{22}$$

Le calcul précédent n'est valable que si $a_0 \ll R$ (pas de recouvrement des fonctions d'onde). On voit ainsi que ε_2 est de l'ordre de l'interaction électrostatique entre deux charges q et $-q$, multipliée par le facteur de réduction $(a_0/R)^5 \ll 1$.

2-c. Discussion physique

α. *Interprétation "dynamique" des forces de Van der Waals*

A un instant donné, le moment dipolaire électrique (nous dirons plus simplement le dipôle) de chaque atome a une valeur moyenne nulle dans l'état fondamental $\left|\varphi^A_{1,0,0}\right\rangle$ ou $\left|\varphi^B_{1,0,0}\right\rangle$. Cela ne veut pas dire qu'une mesure individuelle d'une composante de ce dipôle donnera un résultat nul. Si l'on fait une telle mesure, on trouve

en général une valeur non nulle ; on a cependant la même probabilité de trouver la valeur opposée. On doit donc plutôt se représenter le dipôle d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental comme fluctuant sans cesse et de façon aléatoire.

Commençons par négliger l'influence d'un dipôle sur le mouvement de l'autre. Comme ils fluctuent alors aléatoirement et indépendamment l'un de l'autre, leur interaction moyenne est nulle : on interprète ainsi physiquement le fait que W_{dd} n'a pas d'effet au premier ordre.

Cependant, les deux dipôles ne sont pas en réalité indépendants. Considérons en effet le champ électrostatique créé par le dipôle (A) au niveau de (B). Ce champ suit les fluctuations du dipôle (A). Le dipôle qu'il induit en (B) est donc corrélé avec le dipôle (A), de sorte que le champ électrostatique qui "revient" en (A) n'est plus sans corrélation avec le mouvement du dipôle (A). Ainsi, bien que le mouvement du dipôle (A) soit aléatoire, son interaction avec son propre champ qui lui est "réfléchi" par (B) n'est pas nulle en valeur moyenne. C'est là l'interprétation physique de l'effet de W_{dd} au deuxième ordre.

L'aspect dynamique est donc utile pour comprendre l'origine des forces de Van der Waals. Si l'on se représentait les deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental comme deux nuages d'électricité négative sphériques et "statiques" (avec une charge positive ponctuelle au centre de chacun d'eux), on serait conduit à une énergie d'interaction rigoureusement nulle.

β. *Corrélations entre les deux moments dipolaires*

Montrons de façon plus précise qu'il existe une corrélation entre les deux dipôles.

Lorsqu'on tient compte de W_{dd}, l'état fondamental du système n'est plus $\left|\varphi_{1,0,0}^{A};\varphi_{1,0,0}^{B}\right\rangle$, mais $|\psi_0\rangle$ [*cf.* expression (18)]. Un calcul simple donne alors

$$\langle\psi_0|\,X_A\,|\psi_0\rangle = ... = \langle\psi_0|\,Z_B\,|\psi_0\rangle = 0 \tag{23}$$

au premier ordre inclus en W_{dd}.

En effet, considérons par exemple $\langle\psi_0|\,X_A\,|\psi_0\rangle$. Le terme d'ordre zéro $\left\langle\varphi_{1,0,0}^{A};\varphi_{1,0,0}^{B}\,|X_A|\;\varphi_{1,0,0}^{A};\varphi_{1,0,0}^{B}\right\rangle$ est nul car il est égal à la valeur moyenne de X_A dans l'état fondamental $\left|\varphi_{1,0,0}^{A}\right\rangle$. À l'ordre 1, il faut faire intervenir la somme figurant dans la formule (18). Comme W_{dd} ne comprend que des produits de la forme X_AX_B, les coefficients des kets $\left|\varphi_{1,0,0}^{A};\;\varphi_{n',l',m'}^{B}\right\rangle$ et $\left|\varphi_{n,l,m}^{A};\;\varphi_{1,0,0}^{B}\right\rangle$ dans cette somme sont nuls ; les termes du premier ordre qui pourraient être différents de zéro sont donc proportionnels à

$$\left\langle\varphi_{n,l,m}^{A};\varphi_{n',l',m'}^{B}\,|X_A|\;\varphi_{1,0,0}^{A};\varphi_{1,0,0}^{B}\right\rangle, \quad \text{avec} \quad l\neq 0 \quad \text{et} \quad l'\neq 0;$$

ces termes sont tous nuls car X_A n'agit pas sur $|\varphi_{1,0,0}^{B}\rangle$ et $\langle\varphi_{n',l',m'}^{B}|\varphi_{1,0,0}^{B}\rangle = 0$ pour $l'\neq 0$.

Ainsi, même en présence d'interaction, les valeurs moyennes des composantes de chaque dipôle sont nulles. Ceci n'est pas surprenant : dans l'interprétation du § 2-c-α, le dipôle induit sur (B) par le champ dû au dipôle (A) fluctue comme ce dernier de manière aléatoire et a par suite une valeur moyenne nulle.

Montrons par contre que les deux dipôles sont corrélés en évaluant la valeur moyenne d'un produit de deux composantes, l'une relative au dipôle (A), l'autre au dipôle (B). Calculons par exemple la quantité $\langle\psi_0|\,(X_AX_B + Y_AY_B - 2Z_AZ_B)\,|\psi_0\rangle$

qui n'est autre, d'après (12) que $(R^3/e^2) \langle\psi_0| W_{dd} |\psi_0\rangle$. En utilisant (18), on trouve immédiatement, compte tenu de (15) et (16), que :

$$\langle\psi_0| (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) |\psi_0\rangle = 2\varepsilon_2 \frac{R^3}{e^2} \neq 0 \tag{24}$$

Ainsi, les valeurs moyennes des produits $X_A X_B$, $Y_A Y_B$ et $Z_A Z_B$ ne sont pas nulles comme le seraient, d'après (21), les produits de valeurs moyennes $\langle X_A\rangle\langle X_B\rangle$, $\langle Y_A\rangle\langle Y_B\rangle$ et $\langle Z_A\rangle\langle Z_B\rangle$. Ceci prouve bien l'existence d'une corrélation entre les deux dipôles.

γ. *Modification des forces de Van der Waals à longue distance*

L'image développée au § 2-c-α ci-dessus permet de comprendre que les calculs précédents ne sont plus valables si les deux atomes sont trop éloignés l'un de l'autre : le champ issu de (A) et "réfléchi" par (B) revient sur (A) avec un retard dû au temps de propagation $(A) \to (B) \to (A)$ et nous avons raisonné comme si les interactions étaient instantanées.

On conçoit que ce temps de propagation ne puisse plus être négligé lorsqu'il devient de l'ordre des temps caractéristiques de l'évolution de l'atome, c'est-à-dire de $2\pi/\omega_{n1}$, où $\omega_{n1} = (E_n - E_1)/\hbar$ désigne une pulsation de Bohr. En d'autres termes, les calculs effectués dans ce complément supposent que la distance R entre les deux atomes est très inférieure aux longueurs d'onde $2\pi c/\omega_{n1}$ du spectre de ces atomes (soit environ 1 000 Å).

Effectivement, un calcul tenant compte des effets de propagation donne une énergie d'interaction qui décroît à grande distance comme $1/R^7$. La loi en $1/R^6$ que nous avons trouvée s'applique donc à un domaine de distances intermédiaires, ni trop grandes (à cause de l'effet de retard), ni trop petites (pour éviter le recouvrement des fonctions d'onde).

3. Forces de Van der Waals entre un atome d'hydrogène dans l'état $1s$ et un atome d'hydrogène dans l'état $2p$

3-a. Energies des états stationnaires du système des deux atomes ; effet de résonance

Le premier niveau excité de l'hamiltonien non perturbé $H_{0A} + H_{0B}$ est huit fois dégénéré : le sous-espace propre associé est sous-tendu par les huit états :
$\left\{\left|\varphi^A_{1,0,0};\ \varphi^B_{2,0,0}\right\rangle ;\ \left|\varphi^A_{2,0,0};\ \varphi^B_{1,0,0}\right\rangle ;\ \left|\varphi^A_{1,0,0};\ \varphi^B_{2,1,m}\right\rangle,\ \text{ avec } m = -1, 0, +1\ ;\right.$
$\left.\left|\varphi^A_{2,1,m'};\ \varphi^B_{1,0,0}\right\rangle,\ \text{avec } m' = -1, 0, +1\right\}$
qui correspondent à une situation où l'un des deux atomes est dans l'état fondamental, alors que l'autre est dans un état du niveau $n = 2$.

D'après la théorie des perturbations d'un niveau dégénéré, il faut, pour obtenir l'effet de W_{dd} au premier ordre, diagonaliser la matrice 8×8 représentant la restriction de W_{dd} à l'intérieur du sous-espace propre précédent. Les seuls éléments de matrice non nuls de W_{dd} sont ceux qui relient un état $\left|\varphi^A_{1,0,0};\ \varphi^B_{2,1,m}\right\rangle$ à l'état $\left|\varphi^A_{2,1,m};\ \varphi^B_{1,0,0}\right\rangle$. En effet, les opérateurs X_A, Y_A, Z_A figurant dans l'expression de W_{dd} sont impairs et ne peuvent donc coupler $\left|\varphi^A_{1,0,0}\right\rangle$ qu'à l'un des $\left|\varphi^A_{2,1,m}\right\rangle$; un raisonnement analogue vaut pour X_B, Y_B, Z_B ; enfin, l'interaction dipôle-dipôle est invariante lorsqu'on effectue une rotation des deux atomes autour de l'axe Oz qui

les joint, de sorte que W_{dd} commute avec $L_{Az}+L_{Bz}$ et ne peut donc relier que deux états pour lesquels la somme des valeurs propres de L_{Az} et L_{Bz} est la même.

Donc, la matrice 8×8 précédente se décompose en quatre matrices 2×2 : l'une est entièrement nulle (celle qui concerne les états $2s$), et les trois autres sont de la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 & k_m/R^3 \\ k_m/R^3 & 0 \end{pmatrix} \tag{25}$$

où l'on a posé :

$$\left\langle \varphi_{1,0,0}^A ; \varphi_{2,1,m}^B \right| W_{dd} \left| \varphi_{2,1,m}^A ; \varphi_{1,0,0}^B \right\rangle = \frac{k_m}{R^3} \tag{26}$$

k_m est une constante, entièrement calculable, de l'ordre de $e^2 a_0^2$, qu'il n'est pas nécessaire ici de préciser davantage.

La diagonalisation de la matrice (25) est immédiate. On obtient les valeurs propres $+k_m/R^3$ et $-k_m/R^3$ associées respectivement aux états propres :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\varphi_{1,0,0}^A ; \varphi_{2,1,m}^B\right\rangle + \left|\varphi_{2,1,m}^A ; \varphi_{1,0,0}^B\right\rangle\right)$$

et :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\varphi_{1,0,0}^A ; \varphi_{2,1,m}^B\right\rangle - \left|\varphi_{2,1,m}^A ; \varphi_{1,0,0}^B\right\rangle\right)$$

ce qui met en évidence les résultats importants suivants :

- L'énergie d'interaction varie comme $1/R^3$ et non comme $1/R^6$, car W_{dd} modifie maintenant les énergies au premier ordre. Les forces de Van der Waals sont donc plus importantes qu'entre deux atomes d'hydrogène dans l'état $1s$ (effet de résonance entre deux états différents du système global, de même énergie non perturbée).
- Le signe de l'interaction peut être positif ou négatif (valeurs propres $+k_m/R^3$ et $-k_m/R^3$). Il existe donc des états du système des deux atomes pour lesquels il y a attraction et d'autres pour lesquels il y a répulsion.

3-b. Transfert d'excitation d'un atome à l'autre

Les deux états $\left|\varphi_{1,0,0}^A ; \varphi_{2,1,m}^B\right\rangle$ et $\left|\varphi_{2,1,m}^A ; \varphi_{1,0,0}^B\right\rangle$ ont même énergie non perturbée et sont couplés par une perturbation non diagonale. D'après les résultats généraux du § C du Chapitre IV (système à deux niveaux), on sait qu'il y a oscillation du système d'un niveau à l'autre avec une fréquence proportionnelle au couplage.

Donc, si le système part de l'état $\left|\varphi_{1,0,0}^A ; \varphi_{2,1,m}^B\right\rangle$ à l'instant $t = 0$, il aboutit au bout d'un certain temps, d'autant plus long que R est plus grand, dans l'état $\left|\varphi_{2,1,m}^A ; \varphi_{1,0,0}^B\right\rangle$: l'excitation passe ainsi de (B) à (A), puis revient à (B), et ainsi de suite.

Remarque:

Si les deux atomes ne sont pas fixes mais, par exemple, entrent en collision, R varie au cours du temps et le passage de l'excitation d'un atome à l'autre n'est plus périodique. Les collisions correspondantes, appelées collisions résonnantes, jouent un rôle important dans l'élargissement des raies spectrales.

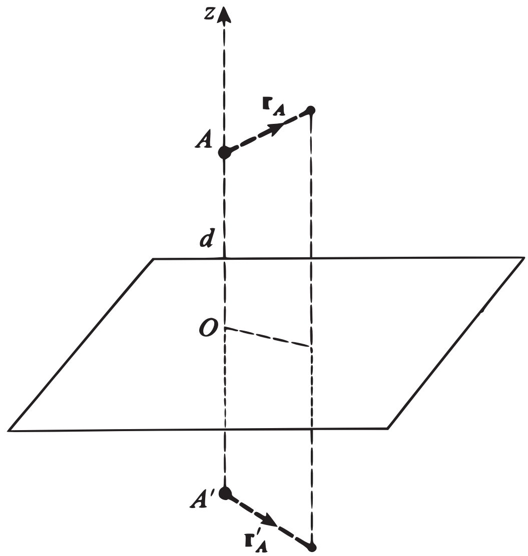


FIGURE 2 – *Pour calculer l'énergie d'interaction d'un atome d'hydrogène avec une paroi parfaitement conductrice, on peut considérer que le moment dipolaire électrique $q\mathbf{r}_A$ de l'atome interagit avec son image électrique $-q\mathbf{r}_A$ à travers la paroi (d est la distance entre le proton A et la paroi).*

4. Interaction d'un atome d'hydrogène dans l'état fondamental avec une paroi conductrice

Nous considérons maintenant un seul atome d'hydrogène (A) situé à une distance d d'une paroi supposée parfaitement conductrice. L'axe Oz est pris suivant la normale à la paroi passant par A (Fig. 2). La distance d est supposée grande devant les dimensions atomiques, de sorte que l'on peut ignorer la structure atomique de la paroi et considérer que l'atome interagit avec son image électrique à travers cette paroi (c'est-à-dire avec un atome symétrique portant des charges opposées). L'énergie d'interaction dipolaire entre l'atome et la paroi s'obtient aisément à partir de l'expression (12) de W_{dd} en faisant les substitutions suivantes :

$$\begin{cases} e^2 \to -e^2 \\ R \ \to 2d \\ X_B \to X'_A = X_A \\ Y_B \to Y'_A = Y_A \\ Z_B \to Z'_A = -Z_A \end{cases} \tag{27}$$

(le changement de e^2 en $-e^2$ est dû au changement de signe des charges images).

Il faut en plus diviser par 2 car le dipôle image est fictif, proportionnel au

dipôle de l'atome [4]. On aboutit ainsi à l'expression :

$$W = -\frac{e^2}{16d^3}(X_A^2 + Y_A^2 + 2Z_A^2) \tag{28}$$

qui représente l'énergie d'interaction de l'atome avec la paroi [W n'agit que sur les degrés de liberté de (A)].

Si l'atome est dans son état fondamental, la correction à l'énergie au premier ordre en W est alors :

$$\varepsilon'{}_1 = \langle\varphi_{1,0,0}|W|\varphi_{1,0,0}\rangle \tag{29}$$

En utilisant la symétrie sphérique de l'état 1s, on obtient :

$$\varepsilon'_1 = -\frac{e^2}{16d^3} 4 \langle\varphi_{1,0,0}| \frac{\mathbf{R}_A^2}{3} |\varphi_{1,0,0}\rangle = -\frac{e^2 a_0^2}{4d^3} \tag{30}$$

On voit que l'atome est attiré par la paroi ; l'énergie d'attraction varie comme $1/d^3$ et donc la force d'attraction comme $1/d^4$.

Le fait que W ait un effet dès le premier ordre se comprend aisément à partir de la discussion physique du § 2-c ci-dessus : dans le cas présent, il y a en effet corrélation parfaite entre les deux dipôles, puisqu'ils sont images l'un de l'autre.

Références et conseils de lecture :

Kittel (13.2), Chap. 3, p. 82 ; Davydov (1.20), Chap. XII, §§ 124 et 125 ; Langbein (12.9).

Pour une discussion des effets de retard, voir : Power (2.11), §§ 7.5 et 8.4 (approche électrodynamique quantique) ; Landau et Lifshitz (7.12), Chap. XIII, § 90 (approche fluctuations électromagnétiques).

Voir aussi l'article de Derjaguin (12.12).

4. Ce facteur 1/2 se comprend aisément si l'on se souvient que l'énergie d'un système électrostatique est proportionnelle à l'intégrale dans tout l'espace du carré scalaire du champ électrique ; or, pour le système de la Figure 2, le champ est partout nul dans le demi-espace situé au dessous du plan xOy.

Complément D_{XI}

Effet de volume : influence de l'extension spatiale du noyau sur les niveaux atomiques

1 Correction énergétique au premier ordre 1170
- 1-a Calcul de la correction 1170
- 1-b Discussion physique 1172

2 Application à quelques systèmes hydrogénoïdes 1173
- 2-a Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes 1173
- 2-b Atomes muoniques 1174

Les niveaux d'énergie et les états stationnaires de l'atome d'hydrogène ont été étudiés dans le Chapitre VII en considérant le proton comme une particule chargée ponctuelle, qui crée un potentiel électrostatique coulombien en $1/r$. En réalité, ce n'est pas tout à fait le cas : la charge du proton n'est pas strictement ponctuelle, mais répartie dans un volume ayant une certaine extension (de l'ordre de 1 fermi $= 10^{-13}$ cm). Lorsqu'un électron est extrêmement proche du centre du proton, il "voit" un potentiel qui n'est plus en $1/r$, et dépend de la distribution spatiale de charge associée au proton. Il en est d'ailleurs de même pour tous les atomes : dans le volume du noyau, le potentiel électrostatique dépend de la manière dont les charges sont réparties. On comprend que les niveaux d'énergie atomiques, qui sont déterminés par le potentiel auquel sont soumis les électrons en chaque point de l'espace, soient sensibles à cette répartition : c'est ce qu'on appelle "effet de volume". L'étude expérimentale et théorique d'un tel effet est donc importante car elle peut fournir des renseignements sur la structure interne des noyaux.

Dans ce complément, nous allons donner un traitement simplifié de l'effet de volume des atomes hydrogénoïdes. Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur des déplacements énergétiques qu'il provoque, nous allons nous limiter à un modèle où le noyau est représenté par une sphère de rayon ρ_0, dans laquelle la charge $-Zq$ est répartie uniformément. Dans ce modèle, le potentiel créé par le noyau est (*cf.* Complément A_V, § 4-b) :

$$V(r) = \begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{r} & \text{pour } r \geqslant \rho_0 \\ \dfrac{Ze^2}{2\rho_0}\left[\left(\dfrac{r}{\rho_0}\right)^2 - 3\right] & \text{pour } r \leqslant \rho_0 \end{cases} \tag{1}$$

(on a posé $e^2 = q^2/4\pi\varepsilon_0$) ; l'allure des variations de $V(r)$ avec r est représentée sur la Figure 1.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour un électron soumis à un tel potentiel pose un problème compliqué. Aussi allons-nous nous contenter d'une résolution approchée, basée sur la théorie des perturbations : en première approximation, nous allons considérer que le potentiel est coulombien [ce qui revient à faire $\rho_0 = 0$ dans (1)] ; les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont alors ceux qui ont été trouvés au § C du Chapitre VII. Puis nous traiterons la différence

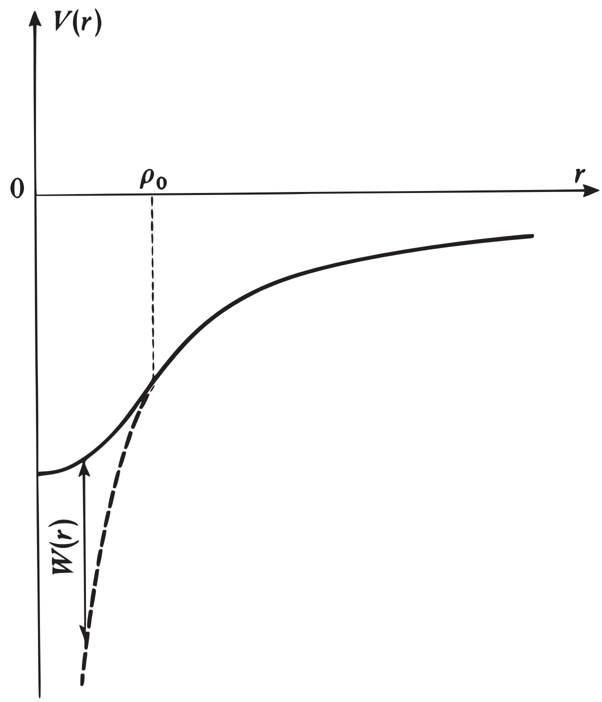


FIGURE *1 – Variations avec r du potentiel électrostatique $V(r)$ créé par la distribution de charge $-Zq$ du noyau, que l'on suppose répartie uniformément dans une sphère de rayon ρ_0. Pour $r \leqslant \rho_0$, le potentiel est parabolique ; pour $r \geqslant \rho_0$, il est coulombien [le prolongement de ce potentiel coulombien dans la zone $r \leqslant \rho_0$ est représenté en tiretés ; $W(r)$ est la différence entre $V(r)$ et ce potentiel coulombien].*

$W(r)$ entre le potentiel $V(r)$ écrit en (1) et le potentiel coulombien comme une perturbation. Cette différence est nulle lorsque r est supérieur au rayon ρ_0 du noyau ; on conçoit donc qu'elle entraîne un faible déplacement des niveaux atomiques (en effet, les fonctions d'onde correspondantes s'étendent sur des dimensions de l'ordre de $a_0 \gg \rho_0$), ce qui justifie un traitement par la théorie des perturbations limitée au premier ordre.

1. Correction énergétique au premier ordre

1-a. Calcul de la correction

La définition de $W(r)$ entraîne que :

$$W(r) = \begin{cases} \dfrac{Ze^2}{2\rho_0}\left[\left(\dfrac{r}{\rho_0}\right)^2 + \dfrac{2\rho_0}{r} - 3\right] & \text{si } \ 0 \leqslant r \leqslant \rho_0 \\ 0 & \text{si } \ r \geqslant \rho_0 \end{cases} \tag{2}$$

Soient $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ les états stationnaires de l'atome hydrogénoïde en l'absence de la perturbation W. Pour évaluer l'effet de W au premier ordre, nous devons calculer les éléments de matrice :

$$\langle\varphi_{n,l,m}|\,W\,|\varphi_{n,l',m'}\rangle = \int \mathrm{d}\Omega\, Y_l^{m*}(\Omega)\, Y_{l'}^{m'}(\Omega) \times \int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r R_{n,l}^*(r)\, R_{n,l'}(r)\, W(r) \tag{3}$$

Dans cette expression, l'intégrale angulaire donne simplement $\delta_{ll'}\delta_{mm'}$. Pour simplifier l'intégrale radiale, nous allons faire une approximation : supposons[1] que :

$$\rho_0 \ll a_0 \tag{4}$$

c'est-à-dire que la région $r \leq \rho_0$ où $W(r)$ n'est pas nul est très petite comparée au domaine de variation des fonctions $R_{n,l}(r)$; lorsque $r \leq \rho_0$, on a alors :

$$R_{n,l}(r) \simeq R_{n,l}(0) \tag{5}$$

L'intégrale radiale peut donc être écrite :

$$I = \frac{Ze^2}{2\rho_0}\,|R_{n,l}(0)|^2 \int_0^{\rho_0} r^2 dr \left[\left(\frac{r}{\rho_0}\right)^2 + \frac{2\rho_0}{r} - 3\right] \tag{6}$$

ce qui donne, après un calcul simple :

$$I = \frac{Ze^2}{10}\rho_0^2\,|R_{n,l}(0)|^2 \tag{7}$$

et :

$$\langle\varphi_{n,l,m}|\,W\,|\varphi_{n,l',m'}\rangle = \frac{Ze^2}{10}\rho_0^2\,|R_{n,l}(0)|^2\ \delta_{ll'}\,\delta_{mm'} \tag{8}$$

On voit que la matrice représentant W dans le sous-espace $\mathcal{E}_n$ correspondant au niveau n de l'hamiltonien non perturbé est diagonale ; donc, la correction d'énergie au premier ordre associée à chaque état $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ s'écrit simplement :

$$\Delta E_{n,l} = \frac{Ze^2}{10}\rho_0^2\,|R_{n,l}(0)|^2 \tag{9}$$

Cette correction ne dépend pas[2] de m ; de plus, comme $R_{n,l}(0)$ est nul sauf si $l = 0$ (*cf.* Chap. VII, § C-4-c), seuls les états s (états $l = 0$) sont déplacés d'une quantité qui vaut :

$$\begin{aligned}\Delta E_{n,0} &= \frac{Ze^2}{10}\rho_0^2\,|R_{n,0}(0)|^2 \\ &= \frac{2\pi Ze^2}{5}\rho_0^2\,|\varphi_{n,0,0}(0)|^2\end{aligned} \tag{10}$$

(on a utilisé le fait que $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$).

1. Pour l'atome d'hydrogène, la relation (4) est largement vérifiée ; nous reviendrons au § 2 de manière plus détaillée sur la discussion de cette condition.

2. Ce résultat était prévisible : en effet, la perturbation W, invariante par rotation, est scalaire (*cf.* Complément $\mathrm{B_{VI}}$, § 5-b).

1-b. Discussion physique

$\Delta E_{n,0}$ peut s'écrire :

$$\Delta E_{n,0} = \frac{3}{10} w \mathcal{P} \tag{11}$$

où :

$$w = \frac{Ze^2}{\rho_0} \tag{12}$$

est l'énergie potentielle de l'électron lorsqu'il se trouve à une distance ρ_0 du centre du noyau, et :

$$\mathcal{P} = \frac{4}{3}\pi\rho_0^3 \left|\varphi_{n,0,0}(0)\right|^2 \tag{13}$$

est la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du noyau. Le fait que $\mathcal{P}$ et w interviennent dans (11) provient de ce que l'effet de la perturbation $W(r)$ ne se fait sentir qu'à l'intérieur du noyau.

Pour que la méthode qui nous a conduits à (10) et (11) ait un sens, il faut que la correction $\Delta E_{n,0}$ soit très petite devant les différences d'énergie entre niveaux non perturbés. Comme w est très grand (un électron et un proton s'attirent très fortement lorsqu'ils sont très proches), il faut donc que $\mathcal{P}$ soit extrêmement faible. Avant d'aborder le calcul plus précis du § 2, évaluons un ordre de grandeur de ces quantités. Soit :

$$a_0(Z) = \frac{\hbar^2}{Zme^2} \tag{14}$$

le rayon de Bohr lorsque la charge totale du noyau est $-Zq$. Si n n'est pas trop élevé, les fonctions d'onde $\varphi_{n,0,0}(\mathbf{r})$ sont pratiquement localisées dans une région de l'espace dont le volume est approximativement $[a_0(Z)]^3$; quant au noyau, son volume est de l'ordre de ρ_0^3 de sorte que :

$$\mathcal{P} \simeq \left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^3 \tag{15}$$

L'égalité (11) donne alors :

$$\begin{aligned} \Delta E_{n,0} &\simeq \frac{Ze^2}{\rho_0}\left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^3 \\ &\simeq \frac{Ze^2}{a_0(Z)}\left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^2 \end{aligned} \tag{16}$$

Or $Ze^2/a_0(Z)$ est de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison $E_I(Z)$ de l'atome non perturbé. La correction vaut donc, en valeur relative :

$$\frac{\Delta E_{n,0}}{E_I(Z)} \simeq \left[\frac{\rho_0}{a_0(Z)}\right]^2 \tag{17}$$

Si la condition (4) est réalisée, cette correction sera donc effectivement très faible. Calculons-la maintenant de façon plus précise dans quelques cas particuliers.

2. Application à quelques systèmes hydrogénoïdes

2-a. Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes

Pour le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène, on a [*cf.* Chap. VII, relation (C-39a)] :

$$R_{1,0}(r) = 2(a_0)^{-3/2}\mathrm{e}^{-r/a_0} \tag{18}$$

[où a_0 est obtenu en faisant $Z= 1$ dans (14)]. La formule (10) donne alors :

$$\Delta E_{1,0} = \frac{2}{5}\frac{e^2}{a_0}\left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^2 = \frac{4}{5}E_I\left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^2 \tag{19}$$

Or, on sait que, pour l'hydrogène :

$$a_0 \simeq 0,53 \text{ Å} = 5,3\ 10^{-11} \text{ m} \tag{20}$$

D'autre part, le rayon ρ_0 du proton est de l'ordre de :

$$\rho_0 \,(\text{proton}) \simeq 1 \text{ F} = 10^{-15} \text{ m} \tag{21}$$

Si l'on reporte ces valeurs numériques dans (19), il vient :

$$\Delta E_{1,0} \simeq 4,5\ 10^{-10}E_I \simeq 6\ 10^{-9} \text{ eV} \tag{22}$$

Le résultat obtenu est donc très faible.

Pour un ion hydrogénoïde, le noyau a une charge $-Zq$; on peut alors appliquer la formule (10), ce qui revient à remplacer dans (19) e^2 par Ze^2 et a_0 par $a_0\,(Z) = a_0/Z$; on obtient :

$$\Delta E_{1,0}(Z) = \frac{2}{5}\frac{Z^2e^2}{a_0}\left[\frac{\rho_0(A,Z)}{a_0}\times Z\right]^2 \tag{23}$$

où $\rho_0\,(A,\,Z)$ est le rayon du noyau, constitué de A nucléons (protons ou neutrons) dont Z protons. En pratique, le nombre de nucléons d'un noyau n'est pas très différent de $2\,Z$; de plus, la propriété de “saturation de la densité nucléaire” se traduit par la relation approchée :

$$\rho_0(A,Z) \propto \mathrm{A}^{1/3} \propto \mathrm{Z}^{1/3} \tag{24}$$

Les variations en fonction de Z de la correction énergétique sont donc données par :

$$\Delta \mathrm{E}_{1,0}\,(\mathrm{Z}) \propto \mathrm{Z}^{14/3} \tag{25}$$

ou encore :

$$\frac{\Delta \mathrm{E}_{1,0}(\mathrm{Z})}{\mathrm{E}_I(\mathrm{Z})} \propto \mathrm{Z}^{8/3} \tag{26}$$

$\Delta \mathrm{E}_{1,0}\,(\mathrm{Z})$ varie donc très rapidement avec Z, sous l'effet de plusieurs facteurs concordants : lorsque Z augmente, a_0 décroît et ρ_0 croît. L'effet de volume est donc nettement plus important pour les ions hydrogénoïdes lourds que pour l'hydrogène.

Remarque:

L'effet de volume existe également pour tous les atomes ; il est responsable d'un déplacement isotopique des raies du spectre d'émission. En effet, pour deux isotopes distincts du même élément chimique, le nombre Z de protons du noyau est le même, mais le nombre $A - Z$ de neutrons est différent ; les répartitions spatiales des charges nucléaires ne sont alors pas identiques pour les deux noyaux.

En fait, pour les atomes légers, le déplacement isotopique provient principalement de l'effet d'entraînement du noyau (*cf.* Complément A_{VII}, § 1-a-α). Au contraire, pour les atomes lourds (où la masse réduite varie très peu d'un isotope à l'autre), l'effet d'entraînement est faible ; par contre, l'effet de volume croît avec Z, et il devient prépondérant.

2-b. Atomes muoniques

Nous avons déjà discuté plus haut de quelques propriétés simples des atomes muoniques (*cf.* Compléments A_V, § 4 et A_{VII}, § 2-a). En particulier, nous avons signalé que le rayon de Bohr qui leur est associé est nettement plus faible que pour les atomes ordinaires (ceci provient de ce que la masse du muon μ^- est approximativement égale à 207 fois celle de l'électron). D'après la discussion qualitative du § 1-b, on peut donc s'attendre à un effet de volume important pour les atomes muoniques. Nous allons l'évaluer en choisissant deux cas extrêmes : atome muonique léger (hydrogène) et lourd (plomb).

α. *Atome muonique d'hydrogène*

Le rayon de Bohr est alors :

$$a_0(\mu^-, p^+) \simeq \frac{a_0}{207} \tag{27}$$

c'est-à-dire de l'ordre de 250 fermi ; il reste donc encore dans ce cas nettement supérieur à ρ_0. Si l'on remplace, dans (19), a_0 par $a_0/207$, il vient :

$$\Delta \text{E}_{1,0}(\mu^-, p^+) \simeq 1,9 \times 10^{-5}\ \text{E}_I(\mu^-,\ \text{p}^+) \simeq 5 \times 10^{-2}\ \text{eV} \tag{28}$$

Bien que l'effet de volume soit beaucoup plus important que pour l'atome d'hydrogène ordinaire, cette fois encore il n'apporte qu'une petite correction aux niveaux d'énergie.

β. *Atome muonique de plomb*

Le rayon de Bohr de l'atome muonique de plomb est [*cf.* Complément A_V, égalité (25)] :

$$a_0(\mu^-,\ \text{Pb}) \simeq 3 \times 10^{-15}\ \text{m} \tag{29}$$

Le muon μ^- est alors très près du noyau de plomb ; il n'est donc pratiquement pas sensible à la répulsion des électrons de l'atome, qui se trouvent à des distances nettement supérieures. Ceci pourrait faire croire que la formule (10), qui a été établie

pour les atomes et ions hydrogénoïdes, est directement applicable au cas qui nous intéresse ici. En fait, il n'en est rien ; en effet, le rayon du noyau de plomb vaut :

$$\rho_0(\text{Pb}) \simeq 8,5\,\text{F} = 8,5 \times 10^{-15}\ \text{m} \tag{30}$$

qui n'est pas petit devant $a_0(\mu^-, \text{Pb})$. La formule (10) conduirait alors à des corrections importantes (plusieurs MeV), du même ordre de grandeur que l'énergie $E_I(\mu^-, \text{Pb})$. On voit donc que, dans ce cas, l'effet de volume ne peut plus être traité comme une perturbation (voir la discussion du § 4 du Complément A_V ; pour calculer les niveaux d'énergie, il faudrait connaître exactement le potentiel $V(r)$ et résoudre l'équation de Schrödinger correspondante.

Le muon est donc plutôt à l'intérieur du noyau qu'à l'extérieur, c'est-à-dire d'après (1) dans une région où le potentiel est parabolique. On pourrait d'ailleurs considérer qu'en première approximation le potentiel est partout parabolique (c'est ce qui est fait dans le Complément A_V, puis traiter comme une perturbation l'écart qui existe pour $r \geqslant \rho_o$ entre le potentiel réel et ce potentiel parabolique. En fait, l'extension de la fonction d'onde correspondant à un tel potentiel n'est pas suffisamment petite devant ρ_0 pour qu'une telle approximation conduise à des résultats précis et la seule méthode valable consiste à résoudre l'équation de Schrödinger correspondant au potentiel réel.

Références et conseils de lecture :

Effet de volume isotopique : Kuhn (11.1), Chap. VI, § C-3 ; Sobel'man (11.12), Chap. 6, § 24.

Atomes muoniques (quelquefois encore appelés atomes mésiques) : Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XIX, § 7-C ; De Benedetti (11.21) ; Wiegand (11.22) ; Weissenberg (16.19), § 4-2.

Complément E_{XI}

La méthode des variations

1 **Principe de la méthode** **1177**
- 1-a Propriété du niveau fondamental d'un système 1177
- 1-b Généralisation : théorème de Ritz 1178
- 1-c Cas particulier : famille d'essai formant un sous-espace vectoriel 1179

2 **Application à un exemple simple** **1180**
- 2-a Fonctions d'essai exponentielles 1181
- 2-b Fonctions d'essai rationnelles 1182

3 **Discussion** **1183**

La théorie des perturbations que nous avons étudiée au Chapitre XI n'est pas la seule méthode générale d'approximation applicable aux systèmes conservatifs. Nous allons décrire ici succinctement une autre de ces méthodes, susceptible elle aussi de très nombreuses applications, notamment en physique atomique et moléculaire, en physique nucléaire et en physique du solide. Nous indiquerons d'abord, au § 1, le principe de la méthode des variations, puis nous nous contenterons, sur l'exemple simple de l'oscillateur harmonique à une dimension, de dégager ses principales caractéristiques (§ 2), que nous discuterons brièvement au § 3. Les Compléments F_{XI} et G_{XI} appliquent la méthode des variations à des modèles simples permettant de comprendre le comportement des électrons dans un solide et le phénomène de liaison chimique.

1. Principe de la méthode

Considérons un système physique quelconque dont l'hamiltonien H est indépendant du temps. Nous supposerons, pour simplifier les notations, que le spectre de H est entièrement discret et non dégénéré :

$$\mathrm{H}\,|\varphi_n\rangle = E_n\,|\varphi_n\rangle \;; n = 0,\, 1,\, 2,\, ... \tag{1}$$

Lorsqu'on ne sait pas calculer exactement les E_n et les $|\varphi_n\rangle$, la méthode des variations permet d'en donner des expressions approchées.

1-a. Propriété du niveau fondamental d'un système

Prenons un ket quelconque $|\psi\rangle$ de l'espace des états du système. La valeur moyenne de l'hamiltonien H dans l'état $|\psi\rangle$ est telle que :

$$\langle \mathrm{H}\rangle = \frac{\langle\psi|\,\mathrm{H}\,|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geqslant \mathrm{E}_0 \tag{2}$$

(où E_0 est la plus petite des valeurs propres de H), l'égalité se produisant si et seulement si $|\psi\rangle$ est vecteur propre de H avec la valeur propre E_0.

Pour démontrer l'inégalité (2), développons le ket $|\psi\rangle$ sur la base des états propres de H :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle \tag{3}$$

On a alors :

$$\langle\psi| H |\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geqslant E_0 \sum_n |c_n|^2 \tag{4}$$

avec bien sûr :

$$\langle\psi \mid \psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 \tag{5}$$

ce qui établit la relation (2). Pour que l'inégalité (4) devienne une égalité, il faut et il suffit que tous les coefficients c_n soient nuls, à l'exception de c_0; $|\psi\rangle$ est alors vecteur propre de H avec la valeur propre E_0.

Cette propriété sert de base à une méthode de détermination approchée de E_0. On choisit (en principe de façon arbitraire, en fait en utilisant des critères physiques) une famille de kets $|\psi(\alpha)\rangle$ dépendant d'un certain nombre de paramètres que nous symbolisons par α ; on calcule la valeur moyenne $\langle H\rangle(\alpha)$ de l'hamiltonien H dans ces états, et on minimise $\langle H\rangle(\alpha)$ par rapport aux paramètres α ; la valeur minimale ainsi obtenue constitue une approximation du niveau fondamental E_0 du système. Les kets $|\psi(\alpha)\rangle$ sont appelés *kets d'essai,* et la méthode elle-même *méthode des variations.*

Remarque:

La démonstration précédente se généralise sans difficulté aux cas où le spectre de H est dégénéré ou comporte une partie continue.

1-b. Généralisation : théorème de Ritz

Nous allons montrer que, de façon plus générale, *la valeur moyenne de l'hamiltonien H est stationnaire au voisinage de ses valeurs propres discrètes.*

Considérons en effet la valeur moyenne de H dans l'état $|\psi\rangle$:

$$\langle H\rangle = \frac{\langle\psi| H |\psi\rangle}{\langle\psi \mid \psi\rangle} \tag{6}$$

comme une fonctionnelle du vecteur d'état $|\psi\rangle$, et calculons son accroissement $\delta\langle H\rangle$ lorsque $|\psi\rangle$ devient $|\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$, où $|\delta\psi\rangle$ est supposé infiniment petit. Il est commode pour cela d'écrire (6) sous la forme :

$$\langle H\rangle \langle\psi \mid \psi\rangle = \langle\psi| H |\psi\rangle \tag{7}$$

et de différentier les deux membres de cette dernière égalité :

$$\begin{aligned}\langle\psi \mid \psi\rangle\, \delta\langle H\rangle + \langle H\rangle [\langle\psi \mid \delta\psi\rangle + \langle\delta\psi \mid \psi\rangle] \\ = \langle\psi| H |\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi| H |\psi\rangle\end{aligned} \tag{8}$$

soit, puisque $\langle H \rangle$ est un nombre :

$$\langle\psi|\psi\rangle\, \delta \langle H \rangle = \langle\psi|\, [H - \langle H\rangle]\, |\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\, [H - \langle H\rangle]\, |\psi\rangle \tag{9}$$

La valeur moyenne $\langle H \rangle$ sera stationnaire si :

$$\delta \langle H \rangle = 0 \tag{10}$$

Ce qui signifie d'après (9) :

$$\langle\psi|\, [H - \langle H\rangle]\, |\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\, [H - \langle H\rangle]\, |\psi\rangle = 0 \tag{11}$$

Posons :

$$|\varphi\rangle = [H - \langle H\rangle]\, |\psi\rangle \tag{12}$$

L'égalité (11) s'écrit alors simplement :

$$\langle\varphi \mid \delta\psi\rangle + \langle\delta\psi \mid \varphi\rangle = 0 \tag{13}$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour tout ket infinitésimal $|\delta\psi\rangle$; en particulier, si l'on choisit :

$$|\delta\psi\rangle = \delta\lambda\, |\varphi\rangle \tag{14}$$

(où $\delta\lambda$ est un infiniment petit réel), (13) devient :

$$2\, \langle\varphi \mid \varphi\rangle\, \delta\lambda = 0 \tag{15}$$

Le ket $|\varphi\rangle$ est donc de norme nulle et par suite nécessairement nul ; ceci entraîne, compte tenu de la définition (12) :

$$H\, |\psi\rangle = \langle H\rangle\, |\psi\rangle \tag{16}$$

Par conséquent, la valeur moyenne $\langle H \rangle$ est stationnaire si et seulement si le vecteur d'état $|\psi\rangle$ auquel elle correspond est vecteur propre de H, et les valeurs stationnaires de $\langle H \rangle$ sont les valeurs propres de l'hamiltonien.

On peut donc généraliser la méthode des variations, et l'appliquer à la détermination approchée des valeurs propres de l'hamiltonien H : si la fonction $\langle H\rangle(\alpha)$ obtenue à partir des kets d'essai $|\psi(\alpha)\rangle$ présente plusieurs extremums, ceux-ci fournissent des valeurs approchées de certaines des énergies E_n (*cf.* exercice 10 du Complément H_{XI})

1-c. Cas particulier : famille d'essai formant un sous-espace vectoriel

Supposons que l'on prenne pour kets d'essai l'ensemble des kets appartenant à un sous-espace vectoriel $\mathcal{F}$ de $\mathcal{E}$ Dans ce cas, la méthode des variations revient à la *résolution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien H à l'intérieur de* $\mathcal{F}$, et non plus dans $\mathcal{E}$ tout entier.

Pour le comprendre, il suffit d'appliquer le raisonnement du § 1-b en se restreignant à des kets $|\psi\rangle$ du sous-espace $\mathcal{F}$. Les extremums de $\langle H \rangle$, caractérisés par

$\delta\langle H\rangle = 0$, sont obtenus lorsque $|\psi\rangle$ est vecteur propre de H dans $\mathcal{F}$; les valeurs propres correspondantes constituent les approximations fournies par la méthode variationnelle pour les véritables valeurs propres de H dans $\mathcal{E}$. Elles en fournissent également des majorants : nous l'avons vu que l'énergie la plus basse obtenue est plus grande que la véritable énergie du fondamental, mais on peut également montrer (*cf.* article de MacDonald dans les références de ce complément) que l'énergie immédiatement supérieure est plus grande que la véritable énergie du premier niveau excité, etc. Quand on augmente la dimension de $\mathcal{F}$ d'une unité, on obtient une nouvelle série d'énergies dont une apparaît au dessus de toutes les autres, qui elles diminuent (ou éventuellement restent inchangées).

Insistons sur le fait que la restriction de l'équation aux valeurs propres de H à un sous-espace $\mathcal{F}$ de l'espace des états $\mathcal{E}$ peut faciliter considérablement sa solution ; cependant, si $\mathcal{F}$ est mal choisi, elle peut aussi donner des résultats assez éloignés des véritables valeurs et vecteurs propres de H dans $\mathcal{E}$ (*cf.* § 3). Le sous-espace $\mathcal{F}$ sera donc pris de façon à simplifier le problème jusqu'à le rendre soluble sans cependant altérer trop profondément les données physiques. On peut ainsi, dans certains cas, réduire l'étude d'un système complexe à celle d'un système à deux niveaux (*cf.* Chap. IV), ou tout au moins à un nombre restreint de niveaux. Un autre exemple important de ce procédé est la méthode de *combinaison linéaire d'orbitales atomiques*, largement utilisée en physique moléculaire : cette méthode consiste essentiellement (*cf.* Complément G_{XI}) à chercher les fonctions d'onde des électrons dans une molécule comme des combinaisons linéaires des fonctions propres associées aux divers atomes constituant la molécule, traités comme s'ils étaient isolés ; elle revient donc à limiter la recherche des états moléculaires à un sous-espace choisi à partir de considérations physiques. De même, dans le Complément F_{XI}, nous prendrons comme fonction d'onde d'essai pour un électron dans un solide une combinaison linéaire d'orbitales atomiques relatives aux divers ions constituant ce solide.

Remarque:

Notons que la théorie des perturbations au premier ordre s'insère dans ce cas particulier de la méthode variationnelle : $\mathcal{F}$ est alors un sous-espace propre de l'hamiltonien non perturbé H_0.

2. Application à un exemple simple

Pour illustrer les raisonnements du § 1 et donner une idée de la validité des approximations obtenues à l'aide de la méthode des variations, nous allons appliquer celle-ci à l'oscillateur harmonique à une dimension, dont on connaît les valeurs et états propres (*cf.* Chap. V). Nous considérons donc l'hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{17}$$

et nous cherchons à résoudre approximativement son équation aux valeurs propres par des calculs variationnels.

2-a. Fonctions d'essai exponentielles

L'hamiltonien (17) étant pair, on peut montrer facilement que son état fondamental est forcément représenté par une fonction d'onde paire. Pour déterminer les caractéristiques de cet état fondamental, on prendra donc des fonctions d'essai paires. Choisissons par exemple la famille à un paramètre :

$$\psi_\alpha(x) = \mathrm{e}^{-\alpha x^2} \quad ; \quad \alpha > 0 \tag{18}$$

Le carré de la norme du ket $|\psi_\alpha\rangle$ vaut :

$$\langle \psi_\alpha \mid \psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \ \mathrm{e}^{-2\alpha x^2} \tag{19}$$

et l'on trouve facilement :

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \, H \, |\psi_\alpha\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{-\alpha x^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \mathrm{e}^{-\alpha x^2} \\ &= \left[\frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{1}{8}m\omega^2\frac{1}{\alpha} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{-2\alpha x^2} \end{aligned} \tag{20}$$

de sorte que :

$$\langle H \rangle (\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{1}{8}m\omega^2\frac{1}{\alpha} \tag{21}$$

La dérivée de la fonction $\langle H \rangle (\alpha)$ s'annule pour :

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar} \tag{22}$$

et l'on a alors :

$$\langle H \rangle (\alpha_0) = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{23}$$

La valeur minimale de $\langle H \rangle (\alpha)$ est donc ici exactement égale à l'énergie du niveau fondamental de l'oscillateur harmonique. Ce résultat est dû à la simplicité du problème que nous étudions : il se trouve que la fonction d'onde de l'état fondamental est précisément l'une des fonctions de la famille d'essai (18), celle qui correspond à la valeur (22) du paramètre α ; la méthode des variations donne dans ce cas la solution exacte du problème (ceci illustre le théorème démontré au § 1-a).

Si l'on veut calculer (a priori de façon approchée) le premier niveau excité E_1 de l'hamiltonien (17), on choisira des fonctions d'essai orthogonales à la fonction d'onde de l'état fondamental. En effet, le raisonnement du § 1-a montre que $\langle H \rangle$ est bornée inférieurement par E_1, et non plus E_0, si le coefficient c_0 est nul. Prenons donc la famille de fonctions d'essai impaires :

$$\psi_\alpha(x) = x \, \mathrm{e}^{-\alpha x^2} \tag{24}$$

Dans ce cas :

$$\langle \psi_\alpha \mid \psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, x^2 \mathrm{e}^{-2\alpha x^2} \tag{25}$$

et :

$$\langle\psi_\alpha|\, H\,|\psi_\alpha\rangle = \left[\frac{\hbar^2}{2m}\times 3\alpha + \frac{1}{2}m\omega^2 \times \frac{3}{4\alpha}\right]\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, x^2\, \mathrm{e}^{-2\alpha x^2} \tag{26}$$

ce qui donne :

$$\langle H\rangle\,(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{2m}\alpha + \frac{3}{8}m\omega^2\frac{1}{\alpha} \tag{27}$$

Cette fonction présente, pour la même valeur α_0 que plus haut [formule (22)], un minimum égal à :

$$\langle H\rangle\,(\alpha_0) = \frac{3}{2}\hbar\omega \tag{28}$$

Ici aussi, on retrouve exactement l'énergie E_1 et état propre associé parce que la famille d'essai comprend la fonction d'onde correcte.

2-b. Fonctions d'essai rationnelles

Les calculs du § 2-a précédent nous ont permis de nous familiariser avec la méthode variationnelle, mais ils ne permettent pas de juger véritablement de son efficacité en tant que méthode d'approximation puisque les familles choisies comprenaient chaque fois la fonction d'onde exacte. Nous allons donc prendre maintenant des fonctions d'essai d'un type totalement différent, par exemple [1] :

$$\psi_a(x) = \frac{1}{x^2+a} \quad ; \quad \mathrm{a} > 0 \tag{29}$$

Des calculs simples donnent alors :

$$\langle\psi_a \mid \psi_a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dx}{(\mathrm{x}^2+a)^2} = \frac{\pi}{2a\sqrt{a}} \tag{30}$$

et finalement :

$$\langle H\rangle\,(a) = \frac{\hbar^2}{4m}\frac{1}{a} + \frac{1}{2}m\omega^2 a \tag{31}$$

La valeur minimale de cette fonction est obtenue pour :

$$a = a_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{m\omega} \tag{32}$$

et vaut :

$$\langle H\rangle\,(a_0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\omega \tag{33}$$

Cette valeur minimale est donc égale à $\sqrt{2}$ fois l'énergie fondamentale exacte $\hbar\omega/2$. Pour apprécier l'erreur commise, on peut calculer le rapport entre $\langle H\rangle\,(a_0) - \hbar\omega/2$ et le quantum d'énergie $\hbar\omega$:

$$\frac{\langle H\rangle\,(a_0) - \frac{1}{2}\hbar\omega}{\hbar\omega} = \frac{\sqrt{2}-1}{2} \simeq 20\% \tag{34}$$

1. Nous faisons ici en sorte que les intégrales nécessaires soient calculables analytiquement. Bien entendu, dans la plupart des cas réalistes, on a recours au calcul numérique.

3. Discussion

L'exemple du § 2-b montre qu'il est facile d'obtenir l'énergie fondamentale d'un système, sans commettre une erreur considérable, à partir de kets d'essai choisis de façon quelconque. C'est là l'un des principaux avantages de la méthode des variations. Il est d'ailleurs parfaitement compréhensible que, la valeur propre exacte étant un minimum de la valeur moyenne $\langle H \rangle$, celle-ci varie peu autour de ce minimum.

En revanche, et le même argument permet également de le comprendre, l'état "approché" peut être assez différent du véritable état propre. C'est ainsi que, dans l'exemple du § 2-b, la fonction d'onde $1/(x^2 + a_0)$ [où a_0 est donné par la formule (32)] décroît trop vite pour les faibles valeurs de x et beaucoup trop lentement lorsque x devient grand ; le tableau ci-dessous précise cette affirmation qualitative : on y a porté, pour différentes valeurs de x^2, celles de la fonction propre exacte normée :

$$\varphi_0(x) = (2\alpha_0/\pi)^{1/4} \mathrm{e}^{-\alpha_0 x^2}$$

[α_0 étant défini en (22)] et de la fonction d'onde approchée normée :

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,(a_0)^{3/4}\,\psi_{a_0}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{(a_0)^{3/4}}{x^2 + a_0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(2\sqrt{2}\alpha_0\right)^{1/4}\frac{1}{1 + 2\sqrt{2}\alpha_0 x^2} \tag{35}$$

$x\sqrt{\alpha_0}$	$\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-\alpha_0 x^2}$	$\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\left(2\sqrt{2}\right)^{1/4}}{1+2\sqrt{2}\alpha_0 x^2}$
0	0,893	1,034
1/2	0,696	0,605
1	0,329	0,270
3/2	0,094	0,140
2	0,016	0,083
5/2	0,002	0,055
3	0,000 1	0,039

Tableau I

Il faut donc être très prudent lorsqu'on veut calculer ensuite, à partir de l'état approché fourni par la méthode variationnelle, des propriétés physiques autres que l'énergie du système. En effet, la validité du résultat obtenu varie énormément suivant la grandeur physique considérée. Dans le problème particulier que nous étudions ici, on trouve par exemple que la valeur moyenne approchée de l'opérateur

X^2 n'est pas très différente[2] de la valeur exacte :

$$\frac{\langle\psi_{a_0}|\,X^2\,|\psi_{a_0}\rangle}{\langle\psi_{a_0}|\psi_{a_0}\rangle}=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{m\omega} \tag{36}$$

à comparer avec $\hbar/2m\omega$; par contre la valeur moyenne de X^4 est infinie pour la fonction d'onde (35) alors qu'elle est bien sûr finie pour la véritable fonction d'onde. De façon plus générale, le Tableau I montre qu'on aura une très mauvaise approximation pour toutes les propriétés qui dépendent fortement du comportement de la fonction d'onde pour $x \gtrsim 2/\sqrt{\alpha_0}$.

L'inconvénient que nous venons de mentionner est d'autant plus sérieux qu'il est très difficile, sinon impossible, d'évaluer l'erreur commise dans un calcul variationnel si l'on ne connaît pas la solution exacte du problème (et bien entendu, si l'on utilise la méthode des variations, c'est qu'on ne connaît pas cette solution exacte).

La méthode des variations est donc une méthode d'approximation très souple, pouvant s'adapter à des situations très diverses et permettant d'utiliser largement l'intuition physique dans le choix des kets d'essai. Elle donne assez facilement de bonnes valeurs pour l'énergie, mais les vecteurs d'état approchés peuvent présenter certaines caractéristiques complètement erronées, sans que l'on puisse par avance prévoir lesquelles ni contrôler l'erreur que l'on commet. Cette méthode est particulièrement indiquée lorsqu'on a une idée de l'allure qualitative ou semi-quantitative des solutions à partir de raisonnements physiques.

Références et conseils de lecture :

La méthode de Hartree-Fock, très utilisée en physique, est une application de la méthode des variations, voir références du Chapitre XI et Complément E_{XV} du Tome III.

La méthode variationnelle est fondamentale en physique moléculaire, voir références du Complément G_{XI}.

Pour une présentation simple de l'utilisation de principes variationnels en physique, voir Feynman II (7.2), Chap. 19.

J.K.L. MacDonald, *Physical Review* vol. 143, pages 830 à 833 (1933).

2. La valeur moyenne de X est automatiquement nulle, c'est-à-dire correcte, car nous avons pris des fonctions d'essai paires.

Complément F_{XI}

Bandes d'énergie des électrons dans les solides : modèle simple

1 Première approche du problème : discussion qualitative 1186
2 Etude plus précise sur un modèle simple 1190
2-a Calcul des énergies et des états stationnaires 1190
2-b Discussion physique 1195

Un cristal est constitué d'atomes disposés régulièrement dans l'espace, de façon à former un réseau périodique à trois dimensions. L'étude théorique des propriétés d'un cristal, qui met en jeu un nombre extrêmement élevé de particules (noyaux et électrons), pose un problème tellement compliqué qu'il est hors de question de le traiter de manière rigoureuse. Il faut donc avoir recours à des approximations.

La première d'entre elles est du même type que l'approximation de Born-Oppenheimer (que nous avons déjà rencontrée dans le § 1 du Complément A_V) : elle consiste à considérer tout d'abord les positions des noyaux comme fixes, ce qui permet d'étudier les états stationnaires des électrons soumis au potentiel créé par les noyaux ; le mouvement de ces derniers n'est calculé qu'ensuite, à partir de la connaissance des énergies électroniques [1]. Dans ce complément, nous ne nous intéresserons qu'à la première étape du calcul, et nous supposerons les noyaux immobiles aux nœuds du réseau cristallin.

Le problème ainsi posé reste extrêmement compliqué : il faut en effet calculer les énergies d'un système d'électrons soumis à un potentiel périodique et interagissant entre eux. On fait alors une seconde approximation : on suppose que chaque électron, de position $\mathbf{r}_i$, est soumis à l'action d'un potentiel $V(\mathbf{r}_i)$ qui tient compte, non seulement de l'attraction exercée par les noyaux, mais également de l'effet moyen de la répulsion de tous les autres électrons [2]. On est alors ramené à un problème de particules indépendantes, se déplaçant dans un potentiel qui a la périodicité du réseau cristallin.

Les caractéristiques physiques d'un cristal dépendent donc en première approximation du comportement d'électrons indépendants soumis à un potentiel périodique. On pourrait penser a priori que, comme dans les atomes isolés, chaque électron reste lié à un noyau donné. Nous allons voir qu'en réalité la situation est toute différente. En effet, même si un électron se trouve initialement au voisinage d'un noyau donné, il peut passer par effet tunnel dans la zone d'attraction d'un noyau voisin, puis d'un autre, et ainsi de suite. En fait, les états stationnaires des électrons ne sont pas localisés au voisinage d'un noyau quelconque, mais complètement délocalisés : la densité de probabilité qui leur est associée est répartie uniformément sur tous les noyaux [3]. Ainsi, les propriétés d'un électron placé dans

1. Rappelons que l'étude du mouvement des noyaux conduit à introduire les modes propres de vibration du cristal : les phonons (*cf.* Complément J_V).

2. Cette approximation est du même type que l'approximation du "champ central" pour les atomes isolés (*cf.* Complément A_{XIV}, § 1).

3. Il s'agit là d'un phénomène analogue à celui que nous avons rencontré dans l'étude de la molécule d'ammoniac (*cf.* Complément G_{IV}) : l'atome d'azote pouvant passer par effet tunnel d'un côté à l'autre du plan des hydrogènes, les états stationnaires donnent une probabilité égale

un potentiel périodique rappellent davantage celles d'un électron libre de se déplacer dans tout le cristal que celles d'un électron lié dans un atome particulier. Un tel phénomène n'existerait pas en mécanique classique : une particule lancée à travers le cristal verrait constamment sa direction changer sous l'influence des variations du potentiel (par exemple, lors du passage au voisinage d'un ion). En mécanique quantique, ce sont les interférences entre les ondes diffusées par les différents noyaux qui permettent la propagation d'un électron à l'intérieur du cristal.

Dans le § 1, nous étudions de manière très qualitative comment les niveaux d'énergie des atomes isolés sont modifiés lorsqu'on rapproche progressivement les uns des autres un ensemble d'atomes pour former une chaîne linéaire. Puis, dans le § 2, en nous limitant toujours pour simplifier au cas d'une chaîne linéaire, nous calculons de manière un peu plus précise les énergies et les fonctions d'onde des états stationnaires. Nous effectuons le calcul dans le cadre de "l'approximation des liaisons fortes" : lorsqu'il se trouve en un site donné, l'électron peut passer par effet tunnel sur l'un des deux sites voisins ; l'approximation des liaisons fortes revient à supposer que la probabilité de ce passage est faible. Nous établissons ainsi un certain nombre de résultats (délocalisation des états stationnaires, apparition de bandes d'énergie permises et interdites, forme des fonctions de Bloch) qui demeurent valables dans des modèles plus réalistes (cristal à trois dimensions, liaisons de force quelconque).

L'approche "perturbative" que nous adoptons ici, et qui revient à construire les états stationnaires des électrons à partir de fonctions d'onde atomiques localisées autour des divers ions, a l'avantage de montrer comment on passe progressivement des niveaux atomiques aux bandes d'énergie dans un solide. Mentionnons toutefois que l'existence de bandes d'énergie peut être établie directement à partir du caractère périodique de la structure dans laquelle l'électron est plongé (voir par exemple le Complément O_{III}, où l'on étudie la quantification des niveaux d'énergie dans un potentiel périodique à une dimension).

Insistons enfin sur le fait que nous nous intéressons ici uniquement aux propriétés des états stationnaires individuels des électrons. Pour construire à partir de ces états individuels l'état stationnaire d'un ensemble de N électrons, il faut appliquer le postulat de symétrisation (*cf.* Chap. XIV) car il s'agit d'un système de particules identiques. Nous reprendrons ce problème dans le Complément C_{XIV} et décrirons alors les conséquences spectaculaires du principe d'exclusion de Pauli sur le comportement physique de l'ensemble des électrons d'un solide. De nombreuses autres exemples des effets de la symétrisation seront traités dans les Chapitres XV á XVII.

1. Première approche du problème : discussion qualitative

Reprenons l'exemple de la molécule ionisée H_2^+, que nous avons déjà étudié dans les §§ C-2-c et C-3-d du Chapitre IV. Considérons donc deux protons P_1 et P_2, dont les positions sont fixes, et un électron subissant leur attraction électrostatique. Cet électron est soumis à un potentiel $V(\mathbf{r})$ qui a l'allure indiquée sur la Figure 1. Quels sont, en fonction de la distance R entre P_1 et P_2 (considérée comme un paramètre), les énergies possibles et les états stationnaires correspondants ?

Commençons par considérer le cas limite où $R \gg a_0$ (a_0 étant le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène). Le niveau fondamental est alors deux fois dégénéré.

de le trouver dans chacune des deux positions correspondantes.

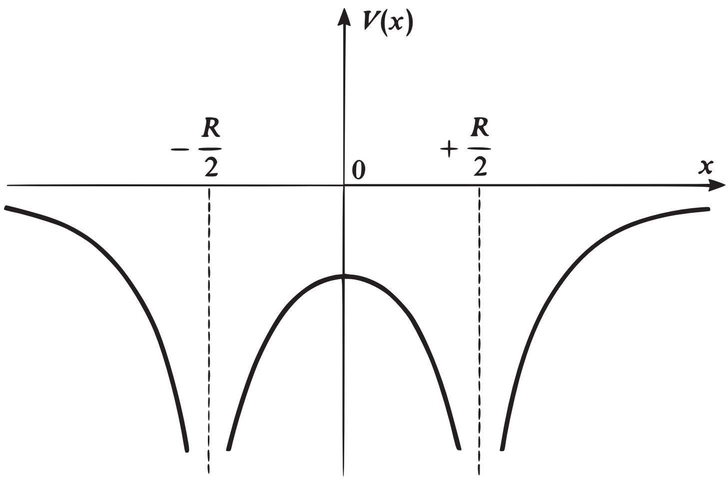


Figure *1 – Potentiel vu par l'électron, dans la molécule ionisée H_2^+, lorsqu'il se déplace sur l'axe Ox défini par les deux protons. On obtient deux puits séparés par une barrière. Si, à un instant donné, l'électron est localisé dans l'un des deux puits, il peut passer dans l'autre puits par effet tunnel à travers la barrière.*

En effet, l'électron peut former un atome d'hydrogène soit avec P_1, soit avec P_2 ; il est pratiquement insensible à l'attraction de l'autre proton, qui est très éloigné. En d'autres termes, le couplage entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ considéré au Chapitre IV (états localisés au voisinage de P_1 ou de P_2 ; *cf.* Fig. 13 du Chapitre IV) est alors négligeable, de sorte que $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont pratiquement des états stationnaires.

Si maintenant on choisit une valeur de R comparable à a_0, il n'est plus possible de négliger l'attraction de l'un ou l'autre des protons. En effet, si l'électron est à l'instant initial localisé au voisinage de l'un d'entre eux, et même si son énergie est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel située entre P_1 et P_2 (*cf.* Fig. 1), il peut passer par effet tunnel sur l'autre proton. Nous avons d'ailleurs étudié au Chapitre IV l'effet du couplage entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ et montré qu'il produit une oscillation du système entre ces deux états (aspect dynamique) ; nous avons également vu (aspect statique) que ce couplage lève la dégénérescence du niveau fondamental et que les états stationnaires correspondants sont "délocalisés" (pour ces états, la probabilité de trouver l'électron au voisinage de P_1 ou de P_2 est la même). La Figure 2 montre l'allure des variations en fonction de R des énergies possibles du système[4].

Deux effets apparaissent lorsqu'on diminue la distance R entre P_1 et P_2 : d'une part une valeur de l'énergie pour $R = \infty$ donne naissance, lorsque R décroît, à deux énergies distinctes (lorsque la distance R est fixée à une valeur donnée R_0, la différence Δ entre ces deux énergies est d'autant plus grande que le couplage entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ est plus fort). D'autre part, les états stationnaires sont délocalisés.

4. Une étude détaillée de l'ion H_2^+ est présentée dans le Complément G_{XI}.

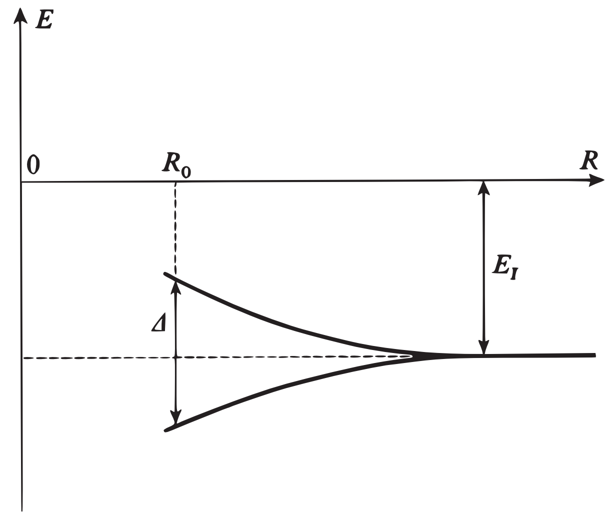


FIGURE 2 – *Variation des énergies des états stationnaires de l'électron en fonction de la distance R entre les deux protons de l'ion H_2^+. Lorsque R est grand, on obtient deux niveaux pratiquement dégénérés, d'énergie $-E_I$; lorsque R décroît, cette dégénérescence est levée, d'autant plus fortement que R est plus petit.*

On imagine aisément ce qui se produit si l'électron est soumis à l'action, non de deux, mais de trois particules attractives identiques (protons ou ions positifs) disposées par exemple en ligne et séparées par un intervalle R. Lorsque R est très grand, les niveaux d'énergie sont triplement dégénérés, et les états stationnaires de l'électron peuvent être choisis localisés au voisinage de l'une quelconque des particules fixes. Si l'on diminue R, chaque énergie donne naissance à trois énergies en général distinctes et, dans un état stationnaire, on a des probabilités comparables de trouver l'électron dans les trois puits. De plus, si à l'instant initial l'électron est localisé dans le puits de droite par exemple, il passe dans les autres puits au cours de son évolution ultérieure [5].

Les mêmes idées restent valables pour une chaîne constituée d'un nombre quelconque $\mathcal{N}$ d'ions attirant un électron ; le potentiel vu par l'électron est alors constitué de $\mathcal{N}$ puits identiques régulièrement espacés (à la limite où $\mathcal{N} \to \infty$, c'est un potentiel périodique). Lorsque la distance R entre les ions est grande, les niveaux d'énergie ont une dégénérescence d'ordre $\mathcal{N}$; cette dégénérescence disparaît si l'on rapproche les ions : chaque niveau donne naissance à $\mathcal{N}$ niveaux distincts répartis, comme l'indique la Figure 3, dans un intervalle d'énergie de largeur Δ. Que se passe-t-il maintenant si la valeur de $\mathcal{N}$ est très grande ? Dans chacun des intervalles Δ, les énergies possibles sont si proches qu'elles forment pratiquement un continuum : on obtient ainsi des “bandes d'énergie permises », séparées par des “bandes interdites ». Chaque bande permise comprend $\mathcal{N}$ niveaux (en fait $2\mathcal{N}$ si l'on tient compte du spin de l'électron) ; sa largeur est d'autant plus grande que le couplage qui fait passer l'électron d'un puits de potentiel au suivant est plus fort

5. Voir l'exercice 8 du Complément J_{IV}.

(on s'attend par suite à ce que les bandes d'énergie les plus basses soient les moins larges, puisque l'effet tunnel qui est responsable de ce passage est d'autant moins probable que l'énergie est plus faible). Les états stationnaires de l'électron sont tous délocalisés ; l'analogue de la Figure 3 du Complément M_{III} est donné ici par la Figure 4, qui schématise les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde associées.

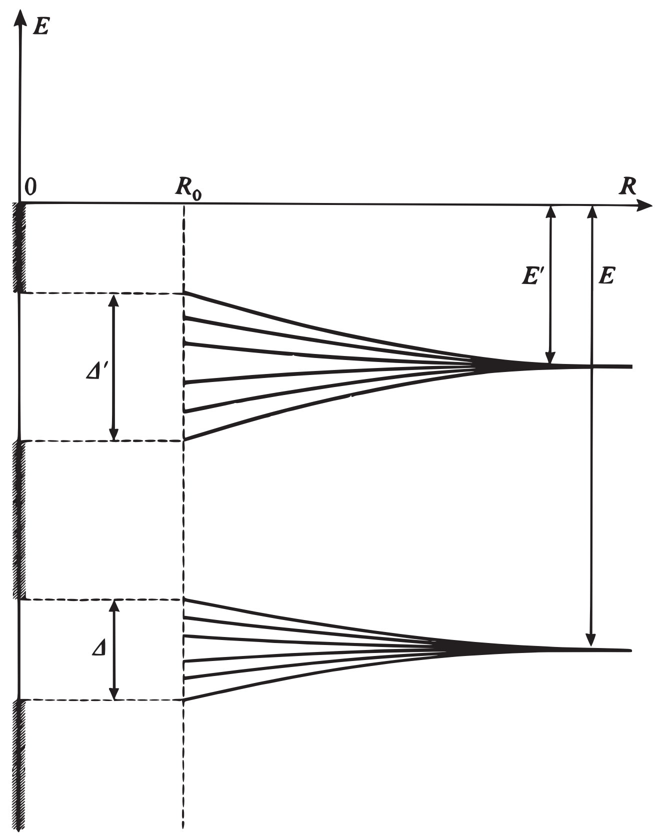


FIGURE *3 – Niveaux d'énergie d'un électron soumis à l'action de $\mathcal{N}$ ions identiques régulièrement espacés. Lorsque R est très grand, les fonctions d'onde sont localisées autour des divers ions et les niveaux d'énergie sont les niveaux atomiques, $\mathcal{N}$ fois dégénérés (l'électron peut former un atome avec l'un quelconque des $\mathcal{N}$ ions) ; on a représenté sur la figure deux de ces niveaux, d'énergies $-E$ et $-E'$. Lorsque R décroît, l'électron peut passer d'un ion à l'autre par effet tunnel, et la dégénérescence des niveaux est levée, d'autant plus fortement que R est plus petit. Pour la valeur R_0 de R réalisée dans un cristal, chacun des deux niveaux atomiques de départ est donc décomposé en $\mathcal{N}$ niveaux très rapprochés. Si $\mathcal{N}$ est très grand, ces niveaux sont si proches qu'ils donnent des bandes d'énergie, de largeurs Δ et Δ', séparées par une bande interdite.*

Notons enfin que, si à l'instant initial l'électron est localisé à une extrémité de la chaîne, il se propage le long de la chaîne au cours de son évolution ultérieure.

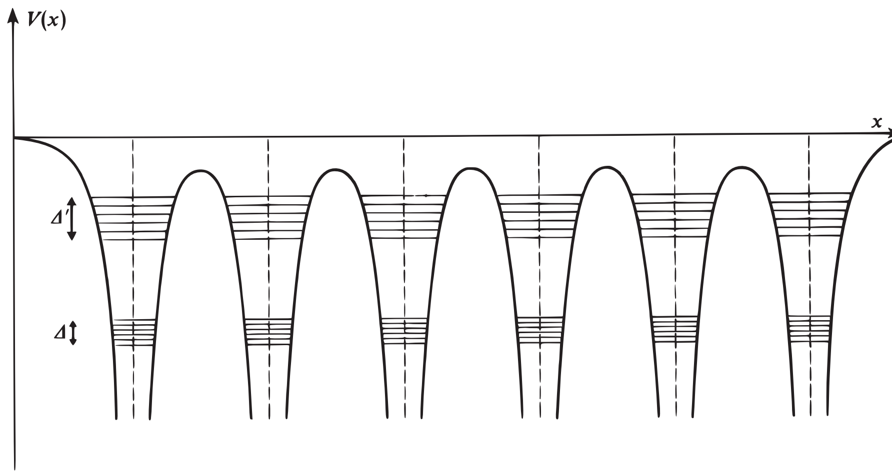


FIGURE *4 – Schéma des niveaux d'énergie pour un potentiel constitué de plusieurs puits régulièrement espacés. On a représenté sur cette figure deux bandes, l'une de largeur* Δ*, l'autre de largeur* Δ'*. La bande est d'autant plus étroite qu'elle est plus profonde, car le franchissement des barrières par effet tunnel est alors plus difficile.*

2. Etude plus précise sur un modèle simple

2-a. Calcul des énergies et des états stationnaires

Pour compléter les considérations qualitatives du paragraphe précédent, reprenons le problème de manière plus précise dans le cadre d'un modèle simple. Nous allons en fait mener des calculs analogues à ceux du § C du Chapitre IV, mais adaptés cette fois au cas où le système considéré, au lieu d'être constitué de deux ions, en comprend une infinité, disposés régulièrement sur une chaîne linéaire.

α. *Description du modèle ; hypothèses simplificatrices*

Considérons donc une chaîne linéaire indéfinie d'ions positifs régulièrement espacés. Comme dans le Chapitre IV, nous allons supposer que l'électron, lorsqu'il est lié à un ion donné, n'a qu'un seul état possible : nous noterons $|v_n\rangle$ l'état de l'électron lorsqu'il forme un atome avec le $n$ème ion de la chaîne. Pour simplifier, nous négligeons le recouvrement mutuel des fonctions d'onde $v_n(x)$ associées à des atomes voisins, et nous supposons la base $\{|v_n\rangle\}$ orthonormée :

$$\langle v_n|v_p\rangle = \delta_{np} \tag{1}$$

Nous allons de plus nous limiter au sous-espace de l'espace des états engendré par les kets $|v_n\rangle$. Il est évident qu'en restreignant de la sorte l'espace des états accessibles à l'électron, on fait une approximation. Sa justification peut être obtenue à partir de la méthode des variations (*cf.* Complément E_{XI}) : en diagonalisant l'hamiltonien H, non dans l'espace total, mais dans celui engendré par les $|v_n\rangle$, on peut montrer qu'on obtient une bonne approximation des véritables énergies de l'électron.

Ecrivons maintenant la matrice représentant l'hamiltonien H dans la base $\{|\upsilon_n\rangle\}$. Les ions jouant tous des rôles équivalents, les éléments de matrice $\langle\upsilon_n| H |\upsilon_n\rangle$ sont nécessairement tous égaux à une même énergie E_0. En plus de ces éléments diagonaux, H a également des éléments non diagonaux $\langle\upsilon_n| H |\upsilon_p\rangle$ (couplage entre les divers états $|\upsilon_n\rangle$, qui traduit la possibilité pour l'électron de passer d'un ion à un autre). Ce couplage est évidemment très faible pour des ions éloignés ; c'est pourquoi nous ne tiendrons compte que des éléments de matrice $\langle\upsilon_n| H |\upsilon_{n\pm1}\rangle$, que nous prendrons égaux à une constante réelle $-A$. Dans ces conditions, la matrice (infinie) représentant H s'écrit :

$$(H) = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & \\ & E_0 & -A & 0 & 0 & \\ & -A & E_0 & -A & 0 & \\ & 0 & -A & E_0 & -A & \\ & 0 & 0 & -A & E_0 & \\ & & & & & \ddots \end{pmatrix} \tag{2}$$

Pour trouver les énergies possibles et les états stationnaires correspondants, il faut diagonaliser cette matrice.

β. Energies possibles ; notion de bande d'énergie

Soit $|\varphi\rangle$ un vecteur propre de H ; écrivons-le sous la forme :

$$|\varphi\rangle = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} c_q\,|\upsilon_q\rangle \tag{3}$$

Compte tenu de (2), l'équation aux valeurs propres :

$$H\,|\varphi\rangle = E\,|\varphi\rangle \tag{4}$$

projetée sur $|\upsilon_q\rangle$ donne :

$$E_0 c_q - A c_{q+1} - A\,c_{q-1} = E c_q \tag{5}$$

Lorsque q prend toutes les valeurs entières positives ou négatives, nous obtenons ainsi un système infini d'équations linéaires couplées qui, par certains aspects, rappellent les équations couplées (5) du Complément $\mathrm{J_V}$. Comme dans ce complément, nous allons chercher des solutions simples sous la forme :

$$c_q = \mathrm{e}^{ikql} \tag{6}$$

où l est la distance qui sépare deux ions consécutifs, et k une constante homogène à l'inverse d'une longueur ; nous imposons à k d'appartenir à la "première zone de Brillouin", c'est-à-dire de vérifier :

$$-\frac{\pi}{l} \leqslant k < +\frac{\pi}{l} \tag{7}$$

Ceci est toujours possible puisque deux valeurs de k différant de $2\pi/l$ donnent la même valeur à tous les coefficients c_q. En reportant (6) dans (5), on obtient :

$$E_0\,\mathrm{e}^{ikql} - A\left[\mathrm{e}^{ik(q+1)l} + \mathrm{e}^{ik(q-1)l}\right] = E\,\mathrm{e}^{ikql} \tag{8}$$

c'est-à-dire, en divisant par e^{ikql}

$$E = E(k) = E_0 - 2A\cos kl \tag{9}$$

Si cette condition est vérifiée, le ket $|\varphi\rangle$ donné par (3) et (6) est ket propre de H; son énergie dépend du paramètre k comme l'indique (9).

La Figure 5 représente les variations de E en fonction de k. Elle montre que les énergies possibles se situent dans l'intervalle $[E_0 - 2A, E_0 + 2A]$; nous obtenons donc une bande d'énergie permise, dont la largeur $4A$ est proportionnelle à l'intensité du couplage.

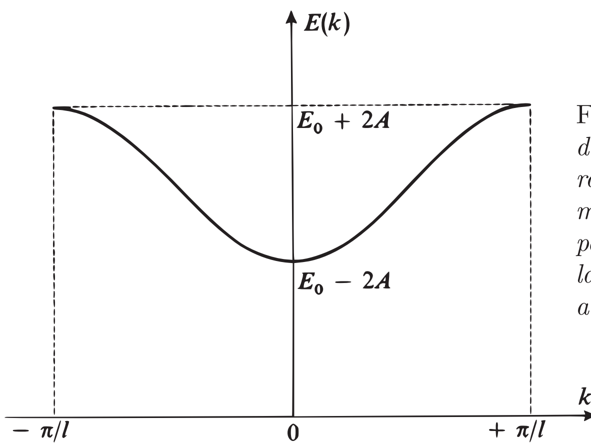


FIGURE 5 – *Energies possibles de l'électron en fonction du paramètre k (k varie dans la première zone de Brillouin). Il apparaît une bande d'énergie, dont la largeur 4A est proportionnelle au couplage entre atomes voisins.*

γ. *Etats stationnaires ; fonctions de Bloch*

Calculons la fonction d'onde $\varphi_k(x) = \langle x \mid \varphi_k\rangle$ associée à l'état stationnaire $|\varphi_k\rangle$ d'énergie $E(k)$. Les égalités (3) et (6) donnent :

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} e^{ikql}|\upsilon_q\rangle \tag{10a}$$

c'est-à-dire :

$$\varphi_k(x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} e^{ikql}\upsilon_q(x) \tag{10b}$$

où :

$$\upsilon_q(x) = \langle x \mid \upsilon_q\rangle \tag{11}$$

est la fonction d'onde associée à l'état $|\upsilon_q\rangle$. Comme l'état $|\upsilon_q\rangle$ se déduit de l'état $|\upsilon_0\rangle$ par une translation d'amplitude ql, on a :

$$\upsilon_q(x) = \upsilon_0(x - ql) \tag{12}$$

de sorte que (10b) peut s'écrire :

$$\varphi_k(x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{ikql} v_0(x - ql) \tag{13}$$

Calculons alors $\varphi_k(x+l)$:

$$\begin{aligned} \varphi_k(x+l) &= \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{ikql} v_0\left[x-(q-1)l\right] \\ &= \mathrm{e}^{ikl} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{ik(q-1)l} v_0\left[x-(q-1)l\right] \\ &= \mathrm{e}^{ikl} \varphi_k(x) \end{aligned} \tag{14}$$

Pour traduire de façon simple cette propriété remarquable, posons :

$$\varphi_k(x) = \mathrm{e}^{ikx} u_k(x) \tag{15}$$

La fonction $u_k(x)$ ainsi définie vérifie alors :

$$u_k(x+l) = u_k(x) \tag{16}$$

Donc, la fonction d'onde $\varphi_k(x)$ est le produit par e^{ikx} d'une fonction périodique, ayant la période l du réseau. Une fonction du type (15) est appelée *fonction de Bloch*. Remarquons que, si n est un entier quelconque :

$$\left|\varphi_k(x+nl)\right|^2 = \left|\varphi_k(x)\right|^2 \tag{17}$$

résultat qui met bien en évidence la délocalisation de l'électron : la densité de probabilité de trouver ce dernier en un point quelconque de l'axe des x est une fonction périodique de x.

Remarque:

Les relations (15) et (16) ont été établies ici dans le cadre d'un modèle simple. En fait, ce résultat est plus général et peut être établi directement à partir des symétries de l'hamiltonien H (théorème de Bloch). En effet, désignons par $S(a)$ l'opérateur unitaire associé à une translation de a le long de Ox (*cf.* Complément $\mathrm{E_{II}}$, § 3). Le problème étant invariant dans toute translation qui laisse inchangée la chaîne d'ions considérée, on doit avoir :

$$[H, S(l)] = 0 \tag{18a}$$

On peut donc construire une base de vecteurs propres communs à l'opérateur $S(l)$ et à H. Or l'équation (14) est en fait simplement celle qui définit les fonctions propres de $S(-l)$ [cet opérateur étant unitaire, on peut toujours écrire ses valeurs propres sous la forme e^{ikl}, k vérifiant la condition (7) ; *cf.* Complément $\mathrm{C_{II}}$, § 1-c] ; il est alors facile de déduire comme plus haut (15) et (16) de (14).
Notons que, si a est quelconque, on a en général :

$$[H, S(a)] \neq 0 \tag{18b}$$

contrairement à ce qui se produirait pour une particule libre (ou soumise à l'action d'un potentiel constant). Pour une particule libre, la commutation de H avec tous les opérateurs $S(a)$ (c'est-à-dire avec l'impulsion P_x ; *cf.* Complément E_{II}, § 3) donne des fonctions d'onde stationnaires de la forme :

$$w_k(x) \propto e^{ikx} \tag{19}$$

En d'autres termes, dans (15) la fonction $u_k(x)$ est nécessairement une constante, ce qui est une condition plus restrictive ; dans le problème étudié dans ce complément, le commutateur de (18b) ne s'annule que pour certaines valeurs de a, ce qui entraîne moins de restrictions pour la fonction d'onde.

δ. *Conditions aux limites périodiques*

A chaque valeur de k comprise dans l'intervalle $[-\pi/l, +\pi/l]$ correspond donc un état propre $|\varphi\rangle$ de H, les coefficients c_q qui apparaissent dans le développement (3) de $|\varphi\rangle$ étant donnés par l'équation (6). Nous obtenons ainsi une infinité continue d'états stationnaires. Ceci est dû au fait que nous avons considéré une chaîne linéaire comprenant un nombre infini d'ions. Que se passe-t-il lorsqu'on considère une chaîne linéaire finie, de longueur L, constituée d'un grand nombre $\mathcal{N}$ d'ions ?

Les considérations qualitatives du § 1 montrent que l'on doit avoir alors $\mathcal{N}$ niveaux dans la bande ($2\,\mathcal{N}$ si l'on tient compte du spin). La détermination exacte des $\mathcal{N}$ états stationnaires correspondants est un problème difficile, car il faut tenir compte des conditions aux limites aux extrémités de la chaîne. On conçoit cependant aisément que le comportement des électrons suffisamment loin des extrémités soit peu affecté par les "effets de bords"[6]. C'est pourquoi l'on préfère généralement, en physique du solide, substituer aux vraies conditions aux limites des conditions aux limites nouvelles ; malgré leur caractère artificiel, elles présentent le grand intérêt de conduire à des calculs beaucoup plus simples, tout en conservant l'essentiel des propriétés nécessaires à la compréhension des effets physiques (autres que les effets de bords).

Ces nouvelles conditions aux limites, appelées conditions aux limites périodiques, ou encore "conditions de Born-Von Karman" (conditions B.V.K.), consistent à imposer à la fonction d'onde de prendre la même valeur aux deux extrémités de la chaîne. On peut encore imaginer que l'on met bout à bout une infinité de chaînes identiques, toutes de longueur L, la fonction d'onde de l'électron devant être périodique de période L. Les équations (5) demeurent toujours valables, de même que leur solution (6), mais la périodicité de la fonction d'onde impose maintenant :

$$e^{ikL} = 1 \tag{20}$$

Par suite, les seules valeurs possibles de k sont de la forme :

$$k_n = n\frac{2\pi}{L} \tag{21}$$

où n est un entier positif, négatif ou nul. Vérifions alors que les conditions B.V.K. redonnent bien le résultat correct en ce qui concerne le nombre d'états stationnaires contenus dans la bande. Il faut pour cela calculer le nombre de valeurs permises k_n

6. Pour un cristal à trois dimensions, ceci revient à établir une distinction entre "effets de volume" et "effets de surface".

comprise dans la première zone de Brillouin définie en (7) ; on l'obtient en divisant la largeur $2\pi/l$ de cette zone par l'intervalle $2\pi/L$ entre deux valeurs successives de k, ce qui redonne bien

$$\frac{2\pi}{l} \Big/ \frac{2\pi}{L} = \frac{L}{l} = N - 1 \simeq N \tag{22}$$

Il faudrait également vérifier que les N états stationnaires obtenus à partir des conditions B.V.K. se répartissent dans la bande permise avec la même densité[7] $\rho\,(E)$ que les vrais états stationnaires (associés aux conditions aux limites réelles). En effet, la densité d'états $\rho\,(E)$ joue un rôle très important pour la compréhension des propriétés physiques d'un solide (nous discuterons ce point dans le Complément $\mathrm{C_{XIV}}$ et il importe donc que les nouvelles conditions aux limites ne la modifient pas. Le fait que les conditions B.V.K. donnent la densité d'états correcte sera démontré dans le Complément $\mathrm{C_{XIV}}$ (§ 1-c) sur l'exemple simple d'un gaz d'électrons libres enfermés dans une “boîte rigide” ; on peut en effet, dans ce cas, calculer les vrais états stationnaires et les comparer à ceux que l'on obtient en utilisant des conditions aux limites périodiques sur les parois de la boîte (voir aussi le § 3-a du Complément $\mathrm{O_{III}}$).

2-b. Discussion physique

A partir d'un niveau discret et non dégénéré pour un atome isolé (par exemple le niveau fondamental), nous avons donc obtenu pour la chaîne d'ions considérée une série d'énergies possibles, regroupées dans une bande permise de largeur $4A$. Si nous étions partis d'un autre niveau de l'atome (par exemple le premier niveau excité), nous aurions obtenu une autre bande d'énergie, et ainsi de suite : chaque niveau atomique donne une bande d'énergie et il apparaît, comme le montre la Figure 6, une série de bandes permises, séparées par des bandes interdites.

L'égalité (6) montre que, pour un état stationnaire, l'amplitude de probabilité de trouver l'électron dans l'état $|v_q\rangle$ est une fonction oscillante de q, dont le module ne dépend pas de q; ceci rappelle les propriétés des phonons, modes propres de vibration d'une infinité d'oscillateurs couplés où tous les oscillateurs participent à la vibration collective avec la même amplitude, mais avec un certain déphasage (*cf.* Complément $\mathrm{J_V}$).

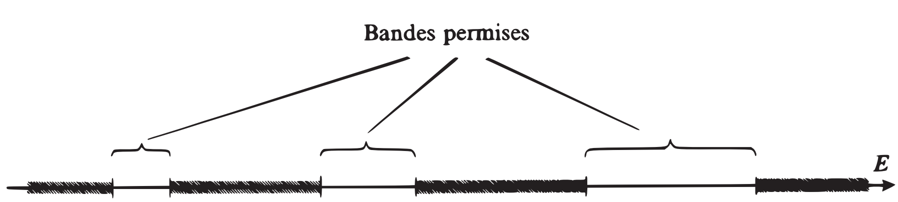


FIGURE 6 – *Bandes permises (accolades) et bandes interdites (parties épaisses) sur l'axe des énergies.*

7. $\rho\,(E)\,\mathrm{d}E$ est le nombre d'états stationnaires distincts d'énergie comprise entre E et $E{+}\mathrm{d}E$.

Comment obtenir des états où l'électron n'est pas totalement délocalisé ? Pour un électron libre, nous avons vu au Chapitre I qu'il faut superposer des ondes planes de façon à former un "paquet d'ondes" libres :

$$\hat{\psi}(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}k \, \hat{g}(k) \, \mathrm{e}^{i[kx - E(k)t/\hbar]} \tag{23}$$

Le maximum de ce paquet d'ondes se propage à la vitesse de groupe (*cf.* Chap. I, § C) :

$$\hat{V}_G = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} \right]_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} \tag{24}$$

[où k_0 est la valeur de k pour laquelle la fonction $\hat{g}(k)$ présente un pic]. Ici, il faut superposer des fonctions d'onde du type (15), et le ket correspondant s'écrit :

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}k \, g(k) \mathrm{e}^{-iE(k)t/\hbar} |\varphi_k\rangle \tag{25}$$

où $g(k)$ est une fonction de k ayant la forme d'un pic autour de $k = k_0$. Calculons l'amplitude de probabilité de trouver l'électron dans l'état $|v_q\rangle$; elle s'écrit, compte tenu de (10a) et de (1) :

$$\langle v_q \mid \psi(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}k \, g(k) \, \mathrm{e}^{i[kql - E(k)t/\hbar]} \tag{26}$$

Remplaçons dans cette égalité ql par x ; nous obtenons ainsi la fonction de x :

$$\chi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \mathrm{d}k \, g(k) \, \mathrm{e}^{i[kx - E(k)t/\hbar]} \tag{27}$$

Seules les valeurs aux points $x = 0, \ \pm ql, \pm 2ql$, etc. de cette fonction sont en réalité significatives et donnent les amplitudes de probabilité cherchées.

L'égalité (27) est tout à fait analogue à (23) ; en appliquant la formule (24), on montre alors que $\chi(x,t)$ ne prend de valeurs notables que dans un domaine limité de l'axe des x dont le centre se déplace à la vitesse :

$$V_G = \frac{1}{\hbar} \left[\frac{\mathrm{d}E(k)}{\mathrm{d}k} \right]_{k=k_0} \tag{28}$$

Il s'ensuit que l'amplitude de probabilité $\langle v_q \mid \psi(t) \rangle$ n'est importante que pour certaines valeurs de q : l'électron n'est donc plus délocalisé ; il se déplace dan le cristal à la vitesse V_G donnée par (28).

L'égalité (9) permet de calculer explicitement cette vitesse :

$$V_G = \frac{2Al}{\hbar} \sin k_0 l \tag{29}$$

Cette fonction est représentée sur la Figure 7. Elle est nulle lorsque $k_0 = 0$, c'est-à-dire lorsque l'énergie est minimale ; nous retrouvons ainsi une propriété de l'électron libre. Cependant, lorsque k_0 prend des valeurs non nulles, des différences importantes apparaissent avec le comportement d'un électron libre. Par exemple, dès que

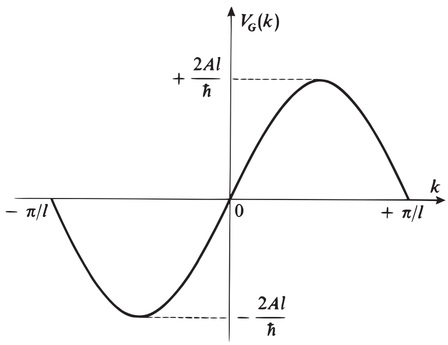


FIGURE 7 – *Vitesse de groupe de l'électron en fonction du paramètre k. Cette vitesse s'annule non seulement pour $k = 0$ (comme pour l'électron libre), mais aussi pour $k = \pm\pi/l$ (bords de bande).*

$k_0 > \pi/2l$, la vitesse de groupe n'est plus une fonction croissante de l'énergie. Elle s'annule même lorsque $k_0 = \pm\pi/l$ (extrémités de la première zone de Brillouin) ; ceci indique qu'un électron ne peut se déplacer dans le cristal si son énergie est trop proche de la valeur maximale $E_0 + 2A$ apparaissant sur la Figure 5. L'analogue optique de cette situation est la réflexion de Bragg : des rayons X dont la longueur d'onde est égale au pas du réseau d'un cristal ne peuvent s'y propager, car les interférences entre les ondes diffusées par chacun des ions donnent une réflexion totale.

Références et conseils de lecture :

Feynman III (1.2), Chap. 13 ; Mott et Jones (13.7), Chap. II, § 4 ; références de la section 13 de la bibliographie.

Complément G_{XI}

Exemple simple de liaison chimique : l'ion H_2^+

1. Introduction

Nous nous proposons dans ce complément de montrer comment la mécanique quantique permet de comprendre l'existence et les propriétés de la liaison chimique, qui est responsable de la formation de molécules plus ou moins complexes à partir d'atomes isolés. Bien entendu, il s'agit ici d'expliquer l'aspect général des phénomènes, et non d'entrer dans des détails qui seraient du ressort d'un ouvrage spécialisé de physique moléculaire. C'est pourquoi nous allons étudier la molécule la plus simple possible, c'est-à-dire l'ion H_2^+, qui est constitué de deux protons et d'un seul électron. En fait, nous avons déjà abordé certains aspects de ce problème au Chapitre IV (§ C-2-c) et dans l'exercice 5 du Complément K_I ; nous allons le reprendre ici de façon plus réaliste et systématique

1-a. Méthode générale

Lorsque les deux protons sont très éloignés l'un de l'autre, l'électron forme un atome d'hydrogène avec l'un d'eux, l'autre restant isolé, sous forme d'ion H^+. Si l'on rapproche les deux protons, l'électron va pouvoir "sauter" de l'un à l'autre, ce qui modifie radicalement la situation (*cf.* Chap. IV, § C-2). Il s'agit donc d'étudier les variations des énergies des états stationnaires du système en fonction de la distance entre les deux protons. Nous verrons que l'énergie du niveau fondamental passe par un minimum pour une certaine valeur de cette distance, ce qui explique la stabilité de la molécule H_2^+.

Pour traiter le problème exactement, il faudrait écrire l'hamiltonien du système des trois particules et résoudre son équation aux valeurs propres. Il est cependant possible de simplifier considérablement ce problème en se plaçant dans le cadre de *l'approximation de Born-Oppenheimer* (*cf.* Complément A_V, § 1-a) : le mouvement de l'électron dans la molécule étant considérablement plus rapide que celui des protons, on peut en première approximation négliger ce dernier ; on est alors ramené à résoudre l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien de l'électron soumis à l'attraction des deux protons supposés fixes. Autrement dit, la distance R entre les deux protons est traitée, non comme une variable quantique, mais comme un *paramètre,* dont dépend l'hamiltonien électronique et l'énergie totale du système.

Dans le cas de l'ion H_2^+, il se trouve que l'équation ainsi simplifiée est exactement soluble pour toute valeur de R. Il n'en est cependant pas de même pour les autres molécules, plus complexes. On doit alors faire appel à la *méthode des variations*, que nous avons décrite dans le Complément E_{XI}. Bien que nous nous limitions ici à l'étude de l'ion H_2^+, nous allons utiliser la méthode des variations, puisque c'est elle qui est généralisable aux autres molécules.

1-b. Notations

Nous désignerons par R la distance entre les deux protons situés en P_1 et P_2, par r_1 et r_2 la distance entre l'électron et chacun des deux protons (Fig. 1). Nous

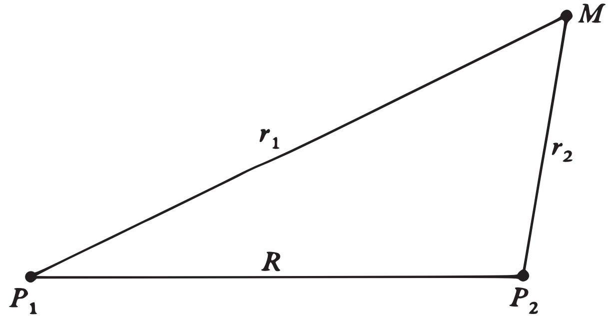


FIGURE *1 – On désigne par r_1 la distance entre l'électron M et le proton P_1, par r_2 la distance entre l'électron et le proton P_2, et par R la distance internucléaire P_1P_2.*

rapporterons ces longueurs à l'unité atomique naturelle constituée par le rayon de Bohr a_0 (*cf.* Chap. VII, § C-2), en posant :

$$\begin{aligned} &\rho = R/a_0 \\ &\rho_1 = r_1/a_0 \qquad \rho_2 = r_2/a_0 \end{aligned} \tag{1}$$

La fonction d'onde normée associée à l'état fondamental ls d'un atome d'hydrogène constitué autour du proton P_1 s'écrit alors :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \mathrm{e}^{-\rho_1} \tag{2}$$

Nous exprimerons de même les énergies en fonction de l'unité naturelle $E_I = e^2/2a_0$; E_I est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Il nous sera parfois commode dans la suite d'utiliser un système de coordonnées elliptiques. Il consiste à repérer un point M de l'espace (ici l'électron) par :

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{r_1 + r_2}{R} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho} \\ \nu &= \frac{r_1 - r_2}{R} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho} \end{aligned} \tag{3}$$

et l'angle φ repérant l'orientation du plan MP_1P_2 autour de l'axe P_1P_2, par rapport à l'une de ses positions choisie comme origine (cet angle intervient également dans le système de coordonnées polaires dont l'axe Oz coïncide avec P_1P_2). Si l'on fixe μ et ν et si φ varie entre 0 et 2π, le point M décrit un cercle d'axe P_1P_2 ; si μ (ou ν) et φ sont fixés, M décrit une ellipse (ou une hyperbole) de foyers P_1 et P_2 lorsque ν (ou μ) varie. On montre facilement que l'élément de volume s'écrit dans ce système de coordonnées :

$$\mathrm{d}^3r = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)\ \mathrm{d}\mu\ \mathrm{d}\nu\ \mathrm{d}\varphi \tag{4}$$

Il suffit pour cela de calculer le jacobien J de la transformation :

$$\{x, y, z\} \Longrightarrow \{\mu, \nu, \varphi\} \tag{5}$$

On voit immédiatement que, si P_1P_2 est pris comme axe Oz, l'origine O étant au milieu de P_1P_2 :

$$\begin{aligned} r_1^2 &= x^2 + y^2 + \left(z - \frac{R}{2}\right)^2 \\ r_2^2 &= x^2 + y^2 + \left(z + \frac{R}{2}\right)^2 \\ \operatorname{tg}\varphi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \tag{6}$$

On peut alors calculer :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu}{\partial x} &= \frac{1}{R}\left(\frac{\partial r_1}{\partial x} + \frac{\partial r_2}{\partial x}\right) = \frac{1}{R}\left(\frac{x}{r_1} + \frac{x}{r_2}\right) = \frac{\mu x}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial\nu}{\partial x} &= \frac{1}{R}\left(\frac{\partial r_1}{\partial x} - \frac{\partial r_2}{\partial x}\right) = -\frac{\nu x}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial\mu}{\partial y} &= \frac{\mu y}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial\nu}{\partial y} &= -\frac{\nu y}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial\mu}{\partial z} &= \frac{1}{R}\left[\frac{z - R/2}{r_1} + \frac{z + R/2}{r_2}\right] = \frac{\mu z + \nu R/2}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial\nu}{\partial z} &= \frac{1}{R}\left[\frac{z - R/2}{r_1} - \frac{z + R/2}{r_2}\right] = -\frac{\nu z + \mu R/2}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x} &= -\frac{y}{x^2 + y^2} \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0 \end{aligned} \tag{7}$$

Le jacobien J s'écrit donc :

$$\begin{aligned} J &= -\frac{1}{(r_1 r_2)^2}\begin{vmatrix} \mu x & \mu y & \mu z + \nu R/2 \\ -\nu x & -\nu y & -\nu z - \mu R/2 \\ -y/\left(x^2 + y^2\right) & x/\left(x^2 + y^2\right) & 0 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{(r_1 r_2)^2}\frac{R}{2}(\mu^2 - \nu^2) \end{aligned} \tag{8}$$

Comme :

$$\mu^2 - \nu^2 = \frac{4 r_1 r_2}{R^2} \tag{9}$$

Il vient finalement :

$$J = \frac{8}{R^3(\mu^2 - \nu^2)} \tag{10}$$

1-c. Principe du calcul exact

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation à résoudre pour trouver les niveaux d'énergie de l'électron dans le champ coulombien des deux protons supposés fixes s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}\right]\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \tag{11}$$

Si l'on passe aux coordonnées elliptiques définies en (3), on peut séparer les variables μ, ν et φ. En résolvant les équations ainsi obtenues on trouve, pour chaque valeur de R, un spectre discret d'énergies possibles. Nous n'effectuerons pas ce calcul ici ; nous nous contenterons de représenter (courbe en trait plein de la Figure 2) les variations de l'énergie du niveau fondamental en fonction de R ; ceci nous permettra de comparer les résultats que nous obtiendrons par la méthode des variations aux valeurs données par la solution exacte de l'équation (11).

2. Calcul variationnel des énergies

2-a. Choix d'une famille de kets d'essai

Supposons R très grand devant a_0. Si l'on s'intéresse à des valeurs de r_1 de l'ordre de a_0, on a pratiquement :

$$\frac{e^2}{r_2} \simeq \frac{e^2}{R} \qquad \text{pour} \quad R,\, r_2 \gg a_0 \tag{12}$$

L'hamiltonien :

$$H = \frac{\mathbf{P^2}}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \tag{13}$$

est alors très voisin de celui d'un atome d'hydrogène centré sur le proton P_1. Des considérations analogues valent bien sûr pour R grand devant a_0 et r_2 de l'ordre de a_0. Donc, lorsque les deux protons sont très éloignés l'un de l'autre, les fonctions propres de l'hamiltonien (13) sont pratiquement des fonctions d'onde stationnaires d'atomes d'hydrogène.

Ceci n'est bien sûr plus vrai lorsque a_0 n'est pas négligeable devant R. On comprend pourtant qu'il soit intéressant, quel que soit R, de prendre une famille de kets d'essai construite à partir d'états atomiques centrés sur chacun des deux protons. Ce choix constitue en fait l'application, au cas particulier de l'ion H_2^+, d'une méthode générale connue sous le nom de *méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques*. Plus précisément, désignons par $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ les kets décrivant les états $1s$ des deux atomes d'hydrogène :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} \mid \varphi_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\, \mathrm{e}^{-\rho_1} \\ \langle \mathbf{r} \mid \varphi_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\, \mathrm{e}^{-\rho_2} \end{aligned} \tag{14}$$

Nous prendrons comme famille de kets d'essai le sous-espace vectoriel $\mathcal{F}$ de l'espace des états engendré par ces deux kets, c'est-à-dire l'ensemble des kets $|\psi\rangle$ tels que :

$$|\psi\rangle = c_1\,|\varphi_1\rangle + c_2\,|\varphi_2\rangle \tag{15}$$

La méthode des variations (Complément E_{XI}) consiste alors à rendre stationnaire :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi |\, H\, | \psi \rangle}{\langle \psi \mid \psi \rangle} \tag{16}$$

à l'intérieur de cette famille d'essai. Comme il s'agit ici d'un sous-espace vectoriel, la valeur moyenne $\langle H \rangle$ est extrêmale lorsque $|\psi\rangle$ est vecteur propre de H à l'intérieur de ce sous-espace $\mathcal{F}$, la valeur propre correspondante constituant une approximation d'une véritable valeur propre de H dans l'espace des états total.

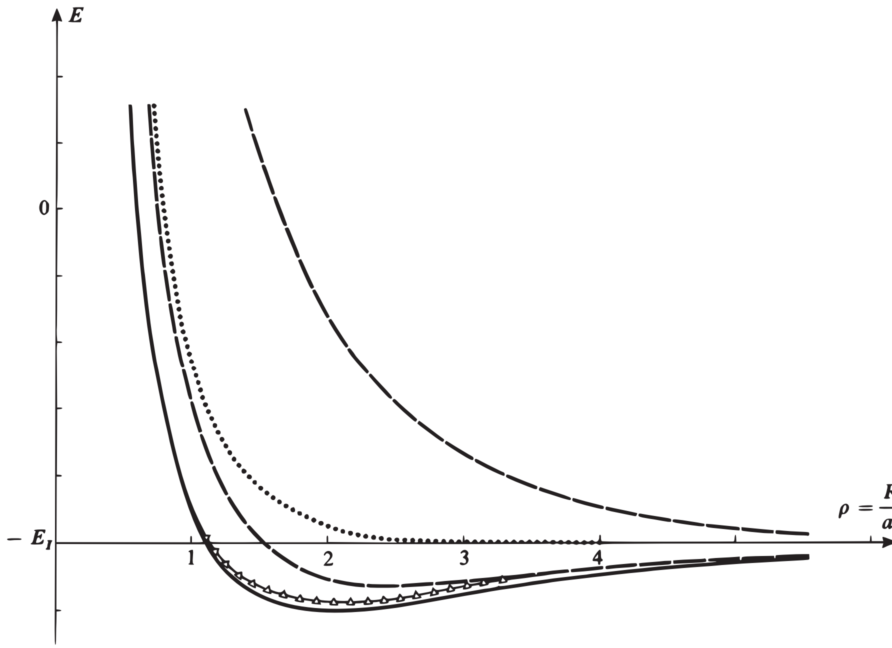


FIGURE 2 – *Variations de l'énergie E de l'ion moléculaire H_2^+ en fonction de la distance R entre les deux protons.*
. traits pleins : énergie totale exacte du niveau fondamental (la stabilité de l'ion H_2^+ tient à l'existence d'un minimum pour cette courbe).
. pointillés : élément de matrice diagonal $H_{11} = H_{22}$ de l'hamiltonien H (ce ne sont pas les variations de cet élément de matrice qui peuvent expliquer la liaison chimique).
. tirets : résultats du calcul variationnel simple du § 2 pour les états liant et antiliant (bien qu'approché, ce calcul permet de rendre compte de la stabilité de l'ion H_2^+).
. triangles : résultats du calcul variationnel plus élaboré du § 3-a (le fait de prendre des orbitales atomiques de rayon ajustable améliore considérablement la précision, surtout à courte distance).

2-b. Equation aux valeurs propres de l'hamiltonien H dans le sous-espace vectoriel $\mathcal{F}$ des kets d'essai

La résolution de l'équation aux valeurs propres de H à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{F}$ est légèrement compliquée par le fait que $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ne sont pas orthogonaux.

Un vecteur $|\psi\rangle$ quelconque de $\mathcal{F}$ est de la forme (15). Pour qu'il soit vecteur propre de H dans $\mathcal{F}$ avec la valeur propre E, il faut et il suffit que :

$$\langle\varphi_i| H |\psi\rangle = E \langle\varphi_i \mid \psi\rangle \qquad i = 1, 2 \tag{17}$$

c'est-à-dire :

$$\sum_{j=1}^{2} c_j \langle\varphi_i| H |\varphi_j\rangle = E \sum_{j=1}^{2} c_j \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle \tag{18}$$

Posons :

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle\varphi_i \mid \varphi_j\rangle \\ H_{ij} &= \langle\varphi_i| H |\varphi_j\rangle \end{aligned} \tag{19}$$

On doit résoudre un système de deux équations linéaires et homogènes :

$$\begin{aligned} &(H_{11} - ES_{11})\, c_1 + (H_{12} - ES_{12})\, c_2 = 0 \\ &(H_{21} - ES_{21})\, c_1 + (H_{22} - ES_{22})\, c_2 = 0 \end{aligned} \tag{20}$$

Ce système n'admet une solution non nulle que si :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{21}$$

Les valeurs propres E possibles sont donc les racines d'une équation du second degré.

2-c. Intégrales de recouvrement, de Coulomb et de résonance

Les kets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont normés ; par conséquent :

$$S_{11} = S_{22} = 1 \tag{22}$$

Par contre, $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ne sont pas orthogonaux. Les fonctions d'onde (14) associées à ces deux kets étant réelles, on a :

$$S_{12} = S_{21} = S \tag{23}$$

avec :

$$S = \langle\varphi_1 \mid \varphi_2\rangle = \int \mathrm{d}^3 r \ \varphi_1(\mathbf{r})\, \varphi_2(\mathbf{r}) \tag{24}$$

S est appelée *intégrale de recouvrement*, car elle ne reçoit de contribution que des points de l'espace où les fonctions d'onde atomiques φ_1 et φ_2 sont toutes deux différentes de zéro (de tels points existent si les deux orbitales atomiques “se recouvrent” partiellement). Un calcul simple donne :

$$S = \mathrm{e}^{-\rho} \left[1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right] \tag{25}$$

Pour trouver ce résultat, on peut utiliser les coordonnées elliptiques (3), car :

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{\mu + \nu}{2}\rho \\ \rho_2 &= \frac{\mu - \nu}{2}\rho \end{aligned} \tag{26}$$

D'après l'expression (14) des fonctions d'onde et celle de l'élément de volume (4), on doit calculer :

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_1^{+\infty} \mathrm{d}\mu \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}\nu \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \; \frac{\rho^3 a_0^3}{8} \left(\mu^2 - \nu^2\right) \mathrm{e}^{-\mu\rho} \\ &= \frac{\rho^3}{2} \int_1^{+\infty} \mathrm{d}\mu \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) \mathrm{e}^{-\mu\rho} \end{aligned} \tag{27}$$

ce qui donne facilement (25).

Par raison de symétrie :

$$H_{11} = H_{22} \tag{28}$$

D'après l'expression (13) de l'hamiltonien H, il vient :

$$H_{11} = \langle\varphi_1| \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1}\right] |\varphi_1\rangle - \langle\varphi_1| \frac{e^2}{r_2} |\varphi_1\rangle + \frac{e^2}{R} \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle \tag{29}$$

Or $|\varphi_1\rangle$ est ket propre normé de $\frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1}$; le premier terme de (29) est donc égal à l'énergie $-E_I$ de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, le troisième à e^2/R, et l'on a :

$$H_{11} = -E_I + \frac{e^2}{R} - C \tag{30}$$

avec :

$$C = \langle\varphi_1| \frac{e^2}{r_2} |\varphi_1\rangle = \int \mathrm{d}^3 r \; \frac{e^2}{r_2} \; [\varphi_1(\mathbf{r})]^2 \tag{31}$$

C est appelée *intégrale de Coulomb.* Elle décrit (au signe près) l'interaction électrostatique entre le proton P_2 et la distribution de charge associée à l'électron lorsqu'il se trouve dans l'état atomique $1s$ autour du proton P_1. On trouve facilement :

$$C = E_I \times \frac{2}{\rho} \left[1 - \mathrm{e}^{-2\rho} \left(1 + \rho\right)\right] \tag{32}$$

Il suffit pour cela d'utiliser encore une fois les coordonnées elliptiques :

$$\begin{aligned} C = \frac{e^2}{a_0 \rho} \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{\rho^3 a_0^3}{8} & \int \left(\mu^2 - \nu^2\right) \mathrm{d}\mu \; \mathrm{d}\nu \; \mathrm{d}\varphi \; \frac{2}{\mu - \nu} \; \mathrm{e}^{-(\mu+\nu)\rho} \\ &= E_I \rho^2 \int_1^{+\infty} \mathrm{d}\mu \int_{-1}^{+1} \mathrm{d}\nu \, (\mu + \nu) \mathrm{e}^{-(\mu+\nu)\rho} \end{aligned} \tag{33}$$

Des intégrations élémentaires conduisent alors au résultat (32). Dans la relation (30), on peut considérer C comme une modification à l'énergie e^2/R de répulsion des deux protons : lorsque l'électron se trouve dans l'état $|\varphi_1\rangle$, la distribution de charge correspondante "fait écran" autour du proton P_1. Comme $|\varphi_1(\mathbf{r})|^2$ possède la symétrie sphérique autour de P_1, si le proton P_2 se trouvait totalement en dehors de cette distribution de charge, elle lui apparaîtrait simplement comme une charge

ponctuelle e négative située en son centre P_1, de sorte que la charge du proton P_1 serait totalement compensée ; ceci ne se passe en fait que si R est grand devant a_0 :

$$\lim_{R\to\infty}\left[\frac{e^2}{R}-C\right]=0 \tag{34}$$

Pour R fini, l'effet d'écran ne peut être que partiel, et l'on doit avoir :

$$\frac{e^2}{R}-C>0 \tag{35}$$

Les variations de l'énergie $\frac{e^2}{R}-C$ en fonction de R sont représentées sur la Figure 2 par la courbe en pointillés ; il apparaît clairement que ce ne sont pas les variations avec R de H_{11} (ou de H_{22}) qui peuvent expliquer la liaison chimique, puisque cette courbe ne présente pas de minimum.

Calculons enfin H_{12} et H_{21}. Comme les fonctions d'onde $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$ sont réelles, on a :

$$H_{12}=H_{21} \tag{36}$$

L'expression (13) de l'hamiltonien donne :

$$H_{12}=\langle\varphi_1|\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m}-\frac{e^2}{r_2}\right]|\varphi_2\rangle+\frac{e^2}{R}\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle-\left\langle\varphi_1\right|\frac{e^2}{r_1}\left|\varphi_2\right\rangle \tag{37}$$

c'est-à-dire, d'après la définition (24) de S :

$$H_{12}=-E_IS+\frac{e^2}{R}S-A \tag{38}$$

avec :

$$A=\langle\varphi_1|\,\frac{e^2}{r_1}\,|\varphi_2\rangle=\int \mathrm{d}^3r\;\varphi_1(\mathbf{r})\;\frac{e^2}{r_1}\;\varphi_2(\mathbf{r}) \tag{39}$$

Nous appellerons A *intégrale de résonance.*[1] Elle vaut :

$$A=E_I\times 2\mathrm{e}^{-\rho}\,(1+\rho) \tag{40}$$

En effet, le passage aux coordonnées elliptiques permet d'écrire A sous la forme :

$$\begin{aligned}A&=\frac{e^2}{a_0}\frac{1}{\pi a_0^3}\frac{\rho^3a_0^3}{8}\int\left(\mu^2-\nu^2\right)\mathrm{d}\mu\;\mathrm{d}v\;\mathrm{d}\varphi\;\frac{2\mathrm{e}^{-\mu\rho}}{(\mu+\nu)\,\rho}\\&=\rho^2E_I\int_1^{+\infty}\mathrm{d}\mu\,2\mu\,\mathrm{e}^{-\mu\rho}\end{aligned} \tag{41}$$

Le fait que H_{12} soit différent de zéro traduit la possibilité pour l'électron de “sauter” du voisinage d'un des protons à l'autre : si, à un certain instant, l'électron se trouve dans l'état $|\varphi_1\rangle$ (ou $|\varphi_2\rangle$), il oscille au cours du temps entre les deux sites, sous l'influence de l'élément de matrice non diagonal H_{12} ; H_{12} est donc responsable

1. Certains auteurs appellent A “intégrale d'échange”. Nous préférons réserver cette dénomination pour un autre type d'intégrale, que nous rencontrerons dans l'étude des systèmes à plusieurs particules (Complément B_{XIV}, § 2-c-β).

du phénomène de *résonance quantique,* que nous avons décrit qualitativement au § C-2-c du Chapitre IV (d'où le nom de l'intégrale A).

En résumé, les paramètres fonctions de R qui interviennent dans l'équation (21) donnant les énergies approchées E ont pour expressions :

$$\begin{aligned} &S_{11} = S_{22} = 1 \qquad\qquad S_{12} = S_{21} = S \\ &H_{11} = H_{22} = -E_I + \frac{e^2}{R} - C \\ &H_{12} = H_{21} = \left(-E_I + \frac{e^2}{R}\right) S - A \end{aligned} \tag{42}$$

où S, C et A sont donnés par les formules (25), (32) et (40), et représentés sur la Figure 3. Notons que les éléments non diagonaux du déterminant (21) ne sont appréciables que si les orbitales $\varphi_1(\mathbf{r})$ et $\varphi_2(\mathbf{r})$ se recouvrent partiellement ; en effet, dans la définition (39) de A comme dans celle de S, figure le produit $\varphi_1(\mathbf{r})\,\varphi_2(\mathbf{r})$.

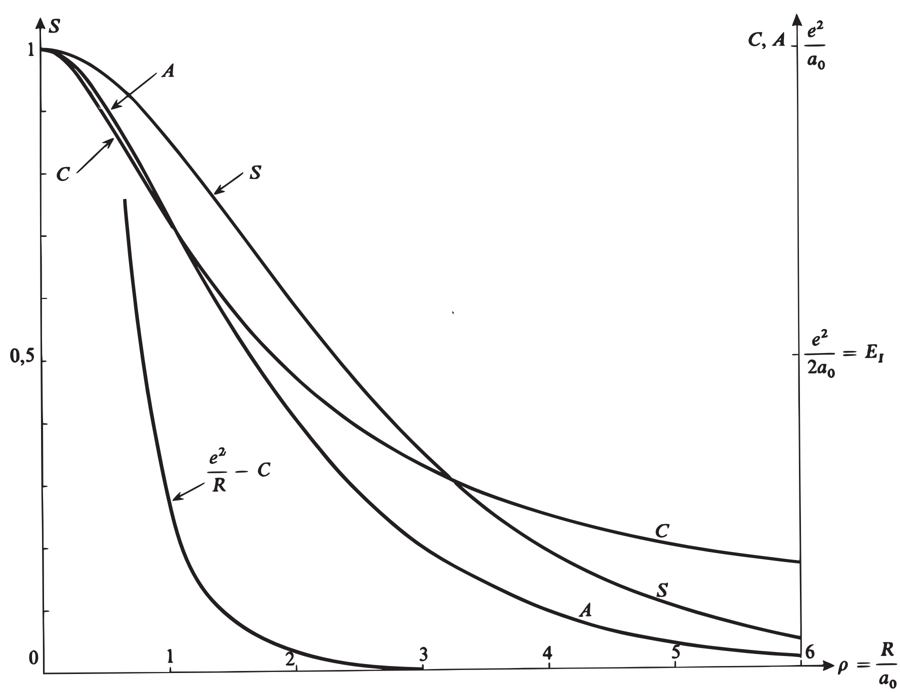


FIGURE *3 – Variations de S (intégrale de recouvrement), C (intégrale de Coulomb) et A (intégrale de résonance) en fonction de $\rho = R/a_0$. Lorsque $R \to \infty$, S et A tendent exponentiellement vers zéro, alors que C décroît seulement en e^2/R (l'interaction "écrantée" $(e^2/R) - C$ du proton P_1 avec l'atome centré en P_2 décroît cependant, elle aussi, exponentiellement).*

2-d. Etats liant et antiliant

α. Calcul des énergies approchées

Posons :

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon\ E_I \\ A &= \alpha\ E_I \\ C &= \gamma\ E_I \end{aligned} \tag{43}$$

L'équation (21) s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} -1+\frac{2}{\rho}-\gamma-\varepsilon & \left(-1+\frac{2}{\rho}\right)S-\alpha-\varepsilon S \\ \left(-1+\frac{2}{\rho}\right)S-\alpha-\varepsilon S & -1+\frac{2}{\rho}-\gamma-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{44}$$

soit encore :

$$\left[\gamma+\varepsilon+1-\frac{2}{\rho}\right]^2 = \left[\alpha+\left(\varepsilon+1-\frac{2}{\rho}\right)S\right]^2 \tag{45}$$

Ceci donne facilement les deux valeurs suivantes pour ε :

$$\varepsilon_+ = -1+\frac{2}{\rho}+\frac{\alpha-\gamma}{1-S} \tag{46a}$$

$$\varepsilon_- = -1+\frac{2}{\rho}-\frac{\alpha+\gamma}{1+S} \tag{46b}$$

ε_+ et ε_- tendent toutes deux vers -1 lorsque ρ tend vers l'infini ; cela signifie que les deux énergies approchées $E_\pm$ tendent vers $-E_I$, énergie du niveau fondamental d'un atome d'hydrogène isolé. C'est bien ce que l'on attendait (§ 2-a). Il est d'ailleurs commode de prendre cette valeur comme origine des énergies, c'est-à-dire de poser :

$$\Delta E = E\,(\rho) - E\,(\infty) = E + E_I \tag{47}$$

Compte tenu de (25), (32) et (40), les énergies approchées ΔE_+ et ΔE_- s'écrivent :

$$\Delta E_\pm = E_I \left\{ \frac{2}{\rho} \pm \frac{2\mathrm{e}^{-\rho}\,(1+\rho) \mp \dfrac{2}{\rho}\left[1-\mathrm{e}^{-2\rho}\,(1+\rho)\right]}{1 \mp \mathrm{e}^{-\rho}\,(1+\rho+\rho^2/3)} \right\} \tag{48}$$

Les variations de $\Delta E_\pm / E_I$ en fonction de ρ sont représentées en traits tiretés sur la Figure 2. On constate que ΔE_- passe par un minimum négatif pour une certaine valeur de la distance R entre les deux protons. Bien que de façon approchée (*cf.* Fig. 2), ceci permet de rendre compte du phénomène de liaison chimique.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, les variations avec R des éléments diagonaux du H_{11} et H_{22} du déterminant (21) ne font apparaître aucun minimum (courbe en pointillés de la Figure 2). Le minimum de ΔE_- provient donc de l'existence des éléments non diagonaux H_{12} et S_{12}. Ceci montre que le phénomène de liaison chimique n'apparaît que si les orbitales électroniques des deux atomes participant à la liaison se recouvrent suffisamment.

β. *Etats propres de H à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{F}$*

L'état propre correspondant à E_- est appelé *état liant ;* celui qui correspond à E_+ est appelé *état antiliant* car E_+ reste constamment supérieure à l'énergie $-E_I$ du système formé par un atome d'hydrogène dans l'état fondamental et un proton infiniment éloigné.

D'après (45) :

$$\gamma + \varepsilon + 1 - \frac{2}{\rho} = \pm \left[\alpha + \left(\varepsilon + 1 - \frac{2}{\rho} \right) S \right] \tag{49}$$

Le système (20) donne alors :

$$c_1 \pm c_2 = 0 \tag{50}$$

Les états liant et antiliant sont donc les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique des kets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$; pour les normer, il faut se rappeler que $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ne sont pas orthogonaux (leur produit scalaire est égal à S) ; on obtient donc :

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle] \tag{51a}$$

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle] \tag{51b}$$

Notons que *l'état liant* $|\psi_-\rangle$, associé à E_-, *est symétrique* dans l'échange de $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, alors que l'état antiliant est antisymétrique.

Remarque:

Le fait que les états propres de H à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{F}$ soient les combinaisons symétrique et antisymétrique de $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ était prévisible a priori : pour des positions données des deux protons, il y a symétrie par rapport au plan médiateur de P_1P_2, et H reste inchangé si l'on intervertit les rôles des deux protons.

Les états liant et antiliant sont des états stationnaires approchés du système étudié ; nous avons d'ailleurs indiqué dans le Complément E_{XI} que la méthode des variations peut donner une approximation valable pour les énergies, mais plus discutable pour les fonctions propres. Il est cependant instructif, pour donner une idée du mécanisme de la liaison chimique, de représenter graphiquement les fonctions d'onde associées aux états liant et antiliant, que l'on appelle souvent *orbitales moléculaires* liante et antiliante. Pour cela, on peut par exemple tracer les surfaces d'égal $|\psi|$ (lieu des points de l'espace où le module $|\psi|$ de la fonction d'onde a une valeur donnée) ; si ψ est réelle, on indique par un signe + (ou −) les régions où elle est positive (ou négative). C'est ce qui est fait sur la Figure 4 pour ψ_+ et ψ_- (les surfaces d'égal $|\psi|$ sont de révolution autour de l'axe P_1P_2, et la Figure 4 représente seulement leur section par un plan contenant P_1P_2). La différence entre l'orbitale liante et l'orbitale antiliante est frappante : dans la première, le "nuage électronique" englobe les deux protons à la fois, alors que dans la deuxième la probabilité de présence de l'électron est nulle dans le plan médiateur de P_1P_2.

Remarque:

On peut sans difficulté calculer la valeur moyenne de l'énergie potentielle dans l'état $|\psi_-\rangle$, qui vaut, compte tenu de (51b), (31) et (39) :

$$\begin{aligned}\langle V\rangle &= \langle\psi_-|\left[\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_1}-\frac{e^2}{r_2}\right]|\psi_-\rangle\\ &= \frac{e^2}{R}-\frac{1}{1+S}\left[\langle\varphi_1\left|\frac{e^2}{r_1}\right|\varphi_1\rangle+\langle\varphi_1\left|\frac{e^2}{r_1}\right|\varphi_2\rangle\right.\\ &\quad\left.+\langle\varphi_1\left|\frac{e^2}{r_2}\right|\varphi_1\rangle+\langle\varphi_1\left|\frac{e^2}{r_2}\right|\varphi_2\rangle\right]\\ &= E_I\left[\frac{2}{\rho}-\frac{1}{1+S}(2+2\alpha+\gamma)\right] \qquad (52)\end{aligned}$$

Par différence avec (46b) on obtient l'énergie cinétique :

$$\begin{aligned}\langle T\rangle &= \left\langle\frac{\mathbf{P}^2}{2m}\right\rangle = \langle H-V\rangle\\ &= E_I\frac{1}{1+S}(1-S+\alpha) \qquad (53)\end{aligned}$$

Nous discuterons plus loin (§ 5) dans quelle mesure (52) et (53) donnent de bonnes approximations pour les énergies cinétique et potentielle.

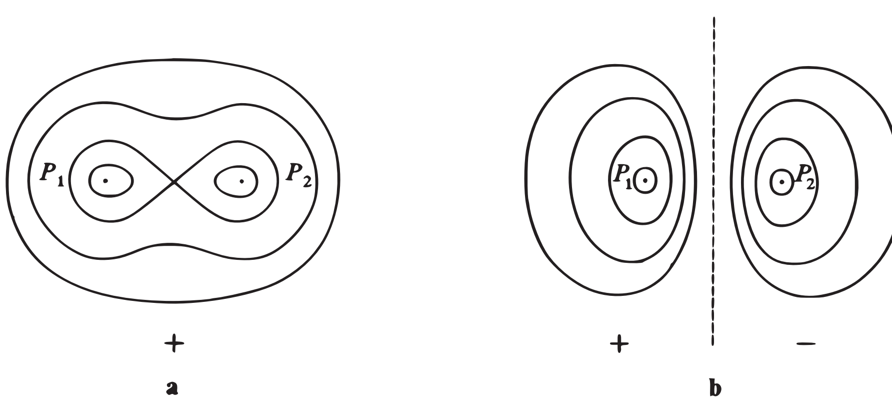


FIGURE 4 – *Représentations schématiques de l'orbitale moléculaire liante (fig. a) et antiliante (fig. b) pour l'ion H_2^+. On a tracé la section par un plan contenant P_1P_2 d'un réseau de surfaces où le module $|\psi|$ de la fonction d'onde a une valeur constante donnée ; ces surfaces sont de révolution autour de P_1P_2 (on a représenté 4 surfaces correspondant à 4 valeurs de $|\psi|$ différentes). Les signes + et – indiqués sur la figure sont ceux de la fonction d'onde (qui est réelle) dans les régions correspondantes. La droite en tiretés est la trace du plan médiateur de P_1P_2 qui est un plan nodal pour l'orbite antiliante.*

3. Critique du modèle précédent. Améliorations possibles

3-a. Résultats pour R petit

Que deviennent l'énergie de l'état liant et la fonction d'onde correspondante lorsque $R \longrightarrow 0$?

On voit sur la Figure 3 que S, A et C tendent respectivement vers 1, $2E_I$ et $2E_I$ lorsque $\rho \longrightarrow 0$. Si l'on soustrait la répulsion e^2/R entre les deux protons, ce qui donne l'énergie électronique, on obtient :

$$E_- - \frac{e^2}{R} \underset{R\to 0}{\longrightarrow} -3E_I \tag{54}$$

D'autre part, comme $|\varphi_1\rangle$ tend vers $|\varphi_2\rangle$, $|\psi_-\rangle$ se réduit à $|\varphi_1\rangle$ (état fondamental $1s$ de l'atome d'hydrogène).

Ce résultat est manifestement incorrect. Lorsque $R = 0$, on a l'équivalent [2] d'un ion hélium He^+. L'énergie électronique de l'état fondamental de H_2^+ doit coïncider, pour $R = 0$, avec celle de l'état fondamental de He^+ ; comme le noyau d'hélium est un noyau de $Z = 2$, cette énergie est (*cf.* Complément A_{VII}) :

$$-Z^2 E_I = -4E_I \tag{55}$$

et non $-3E_I$. D'autre part, la fonction d'onde $\psi_-(\mathbf{r})$ ne devrait pas tendre vers $\varphi_1(\mathbf{r}) = (\pi\alpha_0^3)^{-1/2}\,\mathrm{e}^{-\rho_1}$, mais vers $(\pi\alpha_0^3/Z^3)^{-1/2}\,\mathrm{e}^{-Z\rho_1}$ avec $Z = 2$ (orbite de Bohr deux fois plus petite). Ceci permet de comprendre pourquoi le désaccord entre le résultat exact et celui du § 2 précédent devient important pour les faibles valeurs de R (Fig. 2) : ce calcul utilise des orbitales atomiques trop étendues lorsque les deux protons P_1 et P_2 sont très proches.

Une amélioration possible consiste donc à élargir la famille des kets d'essai en se basant sur ces arguments physiques, et à utiliser des kets de la forme :

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1(Z)\rangle + c_2|\varphi_2(Z)\rangle \tag{56}$$

où $|\varphi_1(Z)\rangle$ et $|\varphi_2(Z)\rangle$ sont associés à des orbitales atomiques $1s$ de rayon a_0/Z, centrées en P_1 et P_2. L'état fondamental correspond toujours pour des raisons de symétrie à $c_1 = c_2$. On considère Z comme un paramètre variationnel en cherchant, pour chaque valeur de R, la valeur de Z qui rend l'énergie minimale.

Le calcul peut être mené jusqu'au bout en coordonnées elliptiques. On trouve (*cf.* Fig. 5), que la valeur optimale de Z décroît de $Z = 2$ pour $R = 0$ à $Z = 1$ pour $R \longrightarrow \infty$, ce qui est tout à fait satisfaisant physiquement.

La courbe obtenue pour ΔE_- est nettement plus proche de la courbe exacte (*cf.* Fig. 2). Le tableau I ci-dessous donne les valeurs de l'abscisse et de l'ordonnée du minimum de ΔE_-, obtenues à partir des divers modèles considérés dans ce complément. On vérifie bien sur ce tableau que les énergies trouvées par la méthode des variations sont toujours supérieures à l'énergie exacte du niveau fondamental ; de plus, on voit qu'un élargissement de la famille des kets d'essai améliore l'énergie obtenue.

3-b. Résultats pour R Grand

Lorsque $R \longrightarrow \infty$, on constate sur (48) que E_+ et E_- tendent vers la même valeur $-E_I$, et ceci de manière exponentielle. En fait, cette limite ne devrait pas être obtenue aussi rapidement. Pour le voir, abordons le problème de manière perturbative, comme dans le Complément C_{XI} (forces de Van der Waals) ou E_{XII} (effet Stark de l'atome d'hydrogène).

2. En plus de ses deux protons, le noyau d'hélium comporte bien sûr un ou deux neutrons.

Evaluons la perturbation apportée à l'énergie d'un atome d'hydrogène (dans l'état $1s$) situé en P_2 par la présence d'un proton P_1 situé à une distance R très grande devant a_0 ($\rho \gg 1$). Le proton P_1 crée au voisinage de P_2 un champ électrique $\mathbf{E}$, en $1/\mathrm{R}^2$, qui polarise l'atome d'hydrogène et fait apparaître un moment dipolaire $\mathbf{D}$ proportionnel à $\mathbf{E}$: la fonction d'onde électronique est distordue, et le centre de gravité de la distribution de charge électronique se rapproche de P_1 (Fig. 6). $\mathbf{E}$ et $\mathbf{D}$ sont tous deux proportionnels à $1/\mathrm{R}^2$ et de même signe. L'interaction électrostatique entre le proton P_1 et l'atome situé en P_2 doit donc donner naissance à un abaissement d'énergie qui, comme $-\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}$, varie [3] en $-1/R^4$. Par suite, le comportement asymptotique de ΔE_+ et ΔE_- doit être, non exponentiel, mais en $-c/R^4$ (où c est une constante positive).

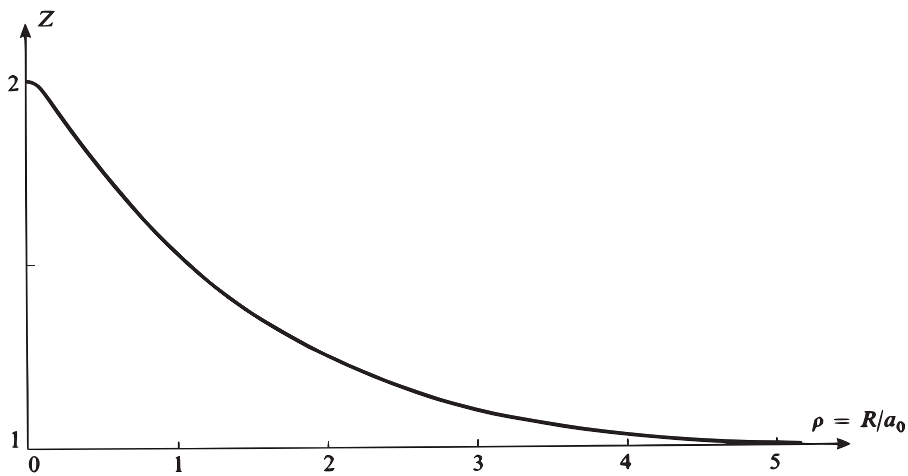


FIGURE 5 – *Pour chaque valeur de la distance internucléaire, on calcule la valeur de Z qui minimise l'énergie. Pour $R = 0$, on a l'équivalent d'un ion He^+, et on trouve effectivement $Z = 2$. Pour $R \gg a_0$, on a pratiquement un atome d'hydrogène isolé, ce qui donne $Z = 1$. Entre ces deux extrêmes, Z est une fonction décroissante de ρ ; les énergies optimales correspondantes sont représentées par des triangles sur la Figure 2.*

Il est en fait possible de retrouver ce résultat par la méthode variationnelle. Au lieu de superposer linéairement des orbitales $1s$ centrées en P_1 et P_2, superposons des orbitales χ_1 et χ_2 hybrides, n'ayant plus la symétrie sphérique autour de P_1 et P_2 ; l'orbitale hybride χ_2 est obtenue par exemple en superposant linéairement une orbitale $1s$ et une orbitale $2p$ centrées [4] toutes deux en P_2 :

$$\chi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}) + \sigma\,\varphi_{1p}^2(\mathbf{r}) \tag{57}$$

et a une forme analogue à celle représentée sur la Figure 6. Considérons alors le déterminant (21). Les éléments non diagonaux $H_{12} = \langle\chi_1|H|\chi_2\rangle$ et $S_{12} = \langle\chi_1|\chi_2\rangle$ tendent toujours exponentiellement vers zéro lorsque $R \longrightarrow \infty$. En effet, dans les intégrales correspondantes, figure le produit $\chi_1(\mathbf{r})\chi_2(\mathbf{r})$; même déformées, les orbitales $\chi_1(\mathbf{r})$ et $\chi_2(\mathbf{r})$

3. De façon plus précise, l'abaissement d'énergie est égal à $-\frac{1}{2}\,\mathbf{E}\cdot\mathbf{D}$ (*cf.* Complément E_{XII}, § 1).

4. L'axe de symétrie de l'orbitale $2p$ est choisi confondu avec la droite qui joint les deux protons.

	Distance d'équilibre des deux protons (abscisse du minimum de ΔE_-)	Profondeur du puits de potentiel (valeur du minimum de ΔE_-)
Méthode variationnelle du § 2 (orbitales 1s avec $Z = 1$)	2,50 a_0	1,76 eV
Méthode variationnelle du § 3-a (orbitales 1s avec Z variable)	2,00 a_0	2,35 eV
Méthode variationnelle du § 3-b (orbitales hybrides avec Z, Z', σ variables)	2,00 a_0	2,73 eV
Valeurs exactes	2,00 a_0	2,79 eV

Tableau I

restent toujours localisées au voisinage respectivement de P_1 et P_2, et leur recouvrement s'annule exponentiellement lorsque $R \longrightarrow \infty$. Les deux valeurs propres E_+ et E_- tendent donc toutes deux vers $H_{11} = H_{22}$ lorsque $R \longrightarrow \infty$, puisque le déterminant (21) devient diagonal.

Or que représente H_{22} ? Comme nous l'avons vu plus haut (*cf.* § 2-c), c'est l'énergie d'un atome d'hydrogène placé en P_2, et perturbé par le proton P_1. Le calcul du § 2 négligeait toute polarisation de l'orbitale électronique 1s sous l'effet du champ électrique créé par P_1, et c'est pourquoi nous trouvions une correction en énergie décroissant exponentiellement lorsque R croît. Par contre, si l'on tient compte, comme nous le faisons ici, de la polarisation de l'orbitale électronique, on trouve une correction en $-c/R^4$. Le fait que l'on ne considère dans (57) que la contamination par l'état 2p entraîne que la valeur de c fournie par le calcul variationnel est approchée (alors que le calcul de c par la théorie des perturbations fait intervenir tous les états excités ; *cf.* Complément E_{XII}).

Les deux courbes ΔE_+ et ΔE_- tendent donc bien exponentiellement l'une vers l'autre, puisque l'écart entre E_+ et E_- ne fait intervenir que les éléments non diagonaux H_{12} et S_{12} mais leur valeur commune pour R grand tend vers zéro proportionnellement à $-1/R^4$ (Fig. 7).

La discussion précédente suggère d'ailleurs d'utiliser des orbitales polarisées comme en (57), non seulement pour R grand, mais pour toutes les valeurs de R. En effet, on élargit

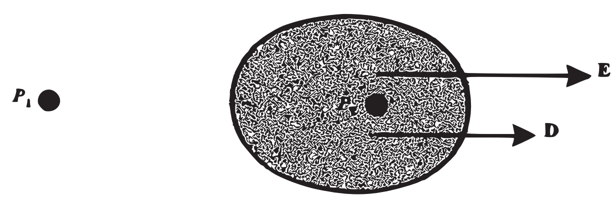


FIGURE 6 – *Sous l'effet du champ électrique* **E** *créé par le proton P_1, le nuage électronique de l'atome d'hydrogène centré en P_2 se déforme, et cet atome acquiert un moment dipolaire électrique* **D**. *Il en résulte une énergie d'interaction qui décroît comme $1/R^4$ lorsque R augmente.*

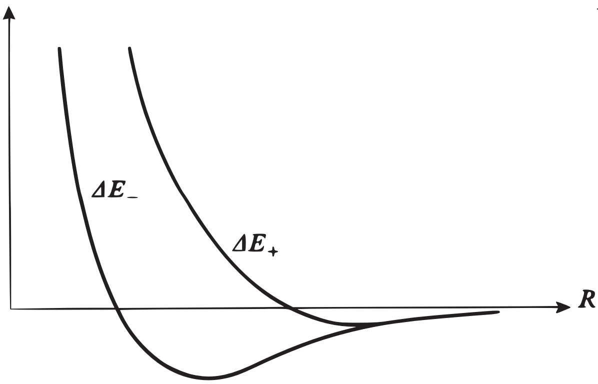


FIGURE 7 – *Lorsque $\rho \longrightarrow \infty$, les énergies des états liant et antiliant tendent exponentiellement l'une vers l'autre ; par contre, elles se rapprochent moins rapidement (en $1/R^4$) de leur valeur limite.*

ainsi la famille des kets d'essai, et on améliore par suite la précision. Dans l'expression (57), on considère alors σ comme un paramètre variationnel, de même que le paramètre Z qui définit le rayon de Bohr a_0/Z associé aux orbitales $1s$ et $2p$. Pour rendre la méthode encore plus souple, on prend même des paramètres Z et Z' différents pour φ_{1s}, et φ_{2p}. Pour chaque valeur de R, on minimise ensuite la valeur moyenne de H dans l'état $|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle$ (qui, pour des raisons de symétrie, est toujours l'état fondamental) et on détermine ainsi les valeurs optimales de σ, Z, Z'. L'accord avec la solution exacte devient alors excellent (*cf.* tableau I ci-dessus).

4. Autres orbitales moléculaires de l'ion H_2^+

Dans les paragraphes précédents, nous avons construit, par la méthode des variations, une orbitale moléculaire liante et une orbitale antiliante à partir de l'état fondamental $1s$ de chacun des deux atomes d'hydrogène qui peuvent se former autour des deux protons. Bien entendu, nous avons pris l'état $1s$ parce qu'il était clair à priori que c'était là le meilleur choix pour obtenir une approximation de l'état fondamental du système des deux protons et de l'électron. On peut évidemment envisager, dans le cadre de la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (§ 2-a), d'utiliser les états excités de l'atome d'hydrogène pour obtenir d'autres orbitales moléculaires, d'énergie plus élevée. Le principal intérêt de ces orbitales excitées sera ici de donner une idée des phénomènes qui peuvent entrer en jeu dans des molécules plus complexes que l'ion H_2^+ : par exemple, pour comprendre les propriétés d'une molécule diatomique comportant plusieurs électrons, on peut en première approximation traiter ces électrons individuellement, comme s'ils n'interagissaient pas entre eux ; on détermine alors les divers états stationnaires possibles pour un électron isolé plongé dans le champ coulombien des noyaux, et on place ensuite les électrons de la molécule dans ces états, en tenant compte du principe de Pauli (Chap. XIV, § D-1) et en remplissant d'abord les états d'énergies les plus basses (cette façon de procéder est analogue à celle qui est décrite pour les atomes à plusieurs électrons dans le Complément A_{XIV}). Nous allons, dans ce paragraphe,

indiquer les principales propriétés de ces orbitales moléculaires excitées de l'ion H_2^+, tout en gardant présentes à l'esprit les possibilités de généralisation à des molécules plus complexes.

4-a. Symétries et nombres quantiques. Notation spectroscopique

(i) Le potentiel V créé par les deux protons possède la symétrie de révolution autour de l'axe P_1P_2, que nous prendrons pour axe Oz. Ceci signifie que V, et par suite l'hamiltonien H de l'électron, ne dépendent pas de la variable angulaire φ qui repère l'orientation autour de Oz du plan MP_1P_2 contenant l'axe Oz et le point M courant de l'espace. Il s'ensuit que H commute avec la composante L_z du moment cinétique orbital de l'électron [en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, L_z devient l'opérateur différentiel $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$, qui commute avec tout opérateur indépendant de φ]. On peut donc trouver un système d'états propres de H qui soient également états propres de L_z, et les classer d'après les valeurs propres $m\hbar$ de L_z.

(ii) Le potentiel V est également invariant dans une réflexion par rapport à un plan quelconque contenant P_1P_2, c'est-à-dire l'axe Oz. Dans une telle réflexion, un état propre de L_z de valeur propre $m\hbar$ est transformé en un état propre de L_z de valeur propre $-m\hbar$ (la réflexion change le sens de rotation de l'électron autour de Oz). Par suite de l'invariance de V, l'énergie d'un état stationnaire ne dépend que de $|m|$.

En notation spectroscopique, on affecte à chaque orbitale moléculaire une lettre grecque indiquant la valeur de $|m|$, suivant la correspondance :

$$\begin{aligned} |m| &= 0 \leftrightarrow \sigma \\ |m| &= 1 \leftrightarrow \pi \\ |m| &= 2 \leftrightarrow \delta \end{aligned} \tag{58}$$

(on notera l'analogie avec la notation spectroscopique atomique : σ, π, δ rappellent s, p, d). Par exemple, comme l'état fondamental $1s$ de l'atome d'hydrogène a un moment cinétique orbital nul, les deux orbitales que nous avons étudiées aux paragraphes précédents sont des orbitales σ (on peut d'ailleurs montrer que ceci est également vrai pour les fonctions d'onde stationnaires exactes, et pas seulement pour les états approchés obtenus par la méthode variationnelle).

Ce qui précède n'utilise pas le fait que les deux protons de l'ion H_2^+ ont des charges égales ; la classification σ, π, δ des orbitales moléculaires reste donc valable pour une molécule diatomique hétéropolaire.

(iii) Dans l'ion H_2^+ (et plus généralement dans les molécules diatomiques homopolaires), le potentiel V est invariant dans une réflexion par rapport au milieu O de P_1P_2. On peut donc choisir les fonctions propres de l'hamiltonien H de façon qu'elles aient une parité définie par rapport au point O. Pour une orbitale paire, on ajoute à la lettre grecque caractérisant $|m|$ un indice g (de l'allemand "gerade") ; cet indice est u ("ungerade") pour les orbitales impaires. Ainsi, l'orbitale liante obtenue plus haut à partir des états atomiques $1s$ est une orbitale σ_g, alors que l'orbitale antiliante correspondante est σ_u.

(iv) On peut enfin utiliser l'invariance de H dans une réflexion par rapport au plan médiateur de P_1P_2 pour prendre des fonctions d'onde stationnaires ayant une parité définie dans cette opération, c'est-à-dire une parité définie par rapport au changement de signe de la seule variable z. Les fonctions impaires dans cette réflexion sont affectées d'un astérisque. Elles sont forcément nulles en tous les points du plan médiateur de P_1P_2, comme l'orbitale représentée sur la Figure 4b ; ce sont des orbitales antiliantes.

Remarque:

La réflexion par rapport au plan médiateur de P_1P_2 peut être obtenue en effectuant une réflexion par rapport à O suivie d'une rotation de π autour de Oz. La parité (iv) n'est donc pas indépendante des symétries précédentes (les états "g" auront un astérisque pour $|m|$ impair, pas d'astérisque pour $|m|$ pair ; la situation sera inversée pour les états "u"). Elle est cependant commode à considérer, car elle permet de déterminer immédiatement les orbitales antiliantes.

4-b. Orbitales moléculaires construites a partir des orbitales atomiques $2p$

Si l'on part de l'état excité $2s$ de l'atome d'hydrogène, des raisonnements analogues à ceux des paragraphes précédents donneront une orbitale liante $\sigma_g(2s)$ et une orbitale antiliante $\sigma_u^*(2s)$ de formes semblables à celles de la Figure 4. Nous allons donc nous intéresser plutôt aux orbitales moléculaires obtenues à partir des états atomiques excités $2p$.

α. *Orbitales issues de* $2p_z$

Nous noterons $|\varphi_{2p_z}^1\rangle$ et $|\varphi_{2p_z}^2\rangle$ les états atomiques $2p_z$ (*cf.* Complément E_{VII}, § 2-b) centrés sur P_1 et P_2 respectivement. La forme des orbitales correspondantes est schématisée sur la Figure 8 (notons le choix des signes, indiqué sur la figure).

Par un calcul variationnel analogue à celui du § 2, on peut construire, à partir de ces deux états atomiques, deux états propres approchés de l'hamiltonien (13) ; les symétries rappelées au § 4-a précédent impliquent que, à un facteur de normalisation près, ces états moléculaires s'écrivent :

$$|\varphi_{2p_z}^1\rangle + |\varphi_{2p_z}^2\rangle \tag{59a}$$

$$|\varphi_{2p_z}^1\rangle - |\varphi_{2p_z}^2\rangle \tag{59b}$$

L'allure des deux orbitales moléculaires ainsi obtenues se déduit simplement de la Figure 8 ; elle est représentée sur la Figure 9.

Les deux états atomiques $2p_z$ sont états propres de L_z avec la valeur propre zéro ; il en est donc de même des deux états (59). L'orbitale moléculaire associée à (59a) est paire, elle est donc notée $\sigma_g(2p_z)$; celle qui correspond à (59b) est impaire dans une réflexion par rapport à O ainsi que dans une réflexion par rapport au plan médiateur de P_1P_2, et on la désigne donc par $\sigma_u^*(2p_z)$.

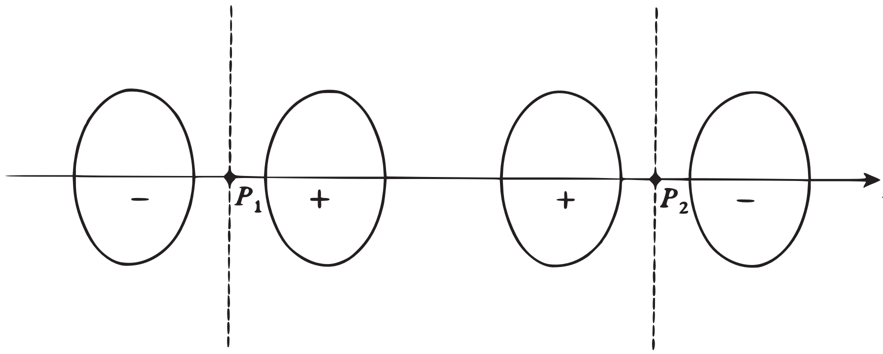


FIGURE *8 – Représentation schématique des orbitales atomiques $2p_z$ centrées en P_1 et P_2 (l'axe Oz est choisi suivant P_1P_2) et utilisées comme base pour construire les orbitales moléculaires excitées $\sigma_g(2p_z)$ et $\sigma_u^*(2p_z)$ représentées sur la Figure 9 (on notera la convention de signe choisie).*

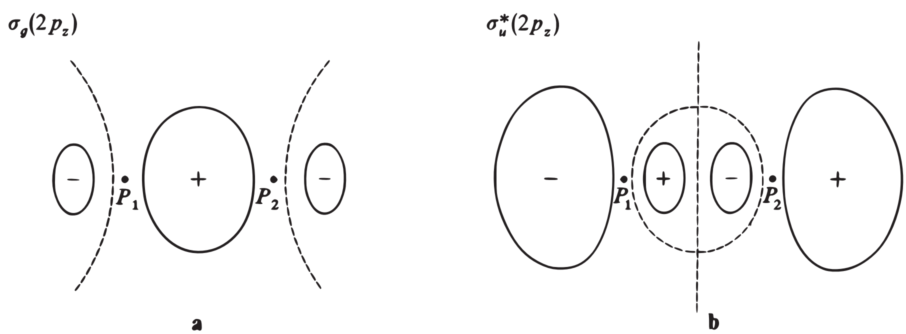


FIGURE *9 – Représentation schématique des orbitales moléculaires excitées liante $\sigma_g(2p_z)$ (fig. a) et antiliante $\sigma_u^*(2p_z)$ (fig. b). Comme sur la Figure 8, on a tracé la section par un plan contenant P_1P_2 d'une surface où le module $|\psi|$ de la fonction d'onde a une valeur constante donnée. Cette surface est de révolution autour de P_1P_2. Le signe indiqué est celui de la fonction d'onde (réelle). Les courbes en tiretés sont les sections par le plan de la figure des surfaces nodales ($|\psi| = 0$).*

Remarque :

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce complément, l'intérêt principal des orbitales excitées que nous étudions ici est leur application à des molécules plus complexes que H_2^+. Les orbitales $2s$ et $2p$ ont alors des énergies différentes et il est légitime de les considérer séparément. Si cependant l'on étudie spécifiquement l'ion moléculaire hydrogène, les états $2s$ et $2p$ sont alors dégénérés, et donc immédiatement mélangés par le champ électrique d'un proton voisin. Il n'y a dans ce cas pas de raison de considérer séparément les orbitales $2s$ et $2p_z$; il convient plutôt d'introduire des orbitales hybrides du type de celles considérées au § 3 du Complément E_{VII}.

β. Orbitales issues de $2p_x$ *ou* $2p_y$

Partons maintenant des états atomiques $|\varphi^1_{2p_x}\rangle$ et $|\varphi^2_{2p_x}\rangle$, auxquels sont associées des fonctions d'onde réelles (*cf.* Complément E_{VII}, § 2-b), schématisées sur la Figure 10 (notons que les surfaces d'égal $|\psi|$ dont la Figure 10 donne la section par le plan xOz sont de révolution, non pas autour de Oz, mais autour d'axes parallèles à Ox et passant par P_1 et P_2). Rappelons que l'orbitale atomique $2p_x$ est obtenue par combinaison linéaire d'états propres de L_z correspondant à $m = 1$ et $m = -1$. Les orbitales moléculaires construites à partir de ces orbitales atomiques auront donc $|m| = 1$; ce seront des orbitales π.

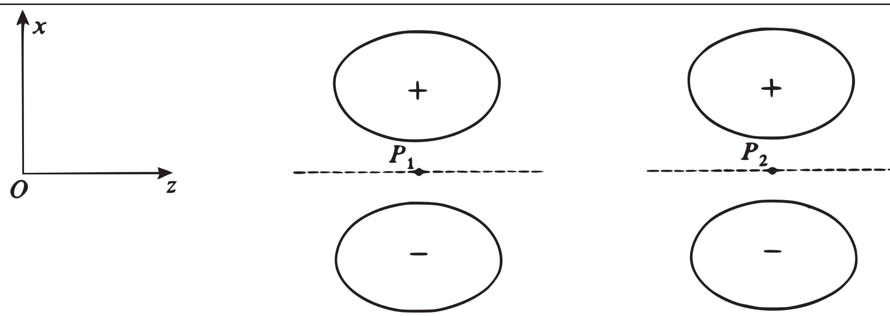


FIGURE *10 – Représentation schématique des orbitales atomiques* $2p_x$ *centrées en* P_1 *et* P_2 *(l'axe* Oz *est choisi suivant* P_1P_2*), et utilisées comme base pour construire les orbitales moléculaires excitées* $\pi_u(2p_x)$ *et* $\pi^*_g(2p_x)$ *représentées sur la Figure 11. Pour chaque orbitale la surface d'égal* $|\psi|$ *(dont on a représenté la section par le plan* xOz*) est de révolution, non plus autour de* Oz*, mais autour d'une droite parallèle à* Ox *et passant soit par* P_1*, soit par* P_2*.*

Ici aussi, les états moléculaires approchés issus des états atomiques $2p_x$ sont les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique :

$$|\varphi^1_{2p_x}\rangle + |\varphi^2_{2p_x}\rangle \tag{60a}$$

$$|\varphi^1_{2p_x}\rangle - |\varphi^2_{2p_x}\rangle \tag{60b}$$

La forme de ces orbitales moléculaires est facile à déduire qualitativement de la Figure 10 : les surfaces d'égal $|\psi|$ ne sont pas de révolution autour de Oz, mais simplement symétriques par rapport au plan xOz ; leur section par ce plan est représentée sur la Figure 11. On voit immédiatement sur cette figure que l'orbitale associée à l'état (60a) est impaire par rapport au milieu O de P_1P_2, mais paire par rapport au plan médiateur de P_1P_2 ; on la note donc $\pi_u(2p_x)$. Au contraire, l'orbitale correspondant à (60b) est paire par rapport au point O et impaire par rapport au plan médiateur de P_1P_2 : c'est une orbitale antiliante, notée $\pi^*_g(2p_x)$. Insistons sur le fait que ces orbitales π admettent un *plan de symétrie,* et non plus un axe de révolution comme les orbitales σ.

Bien entendu, les orbitales moléculaires issues des états atomiques $2p_y$ se déduisent des précédentes par une rotation de $\pi/2$ autour de P_1P_2.

Des orbitales π analogues aux précédentes interviennent dans les doubles ou

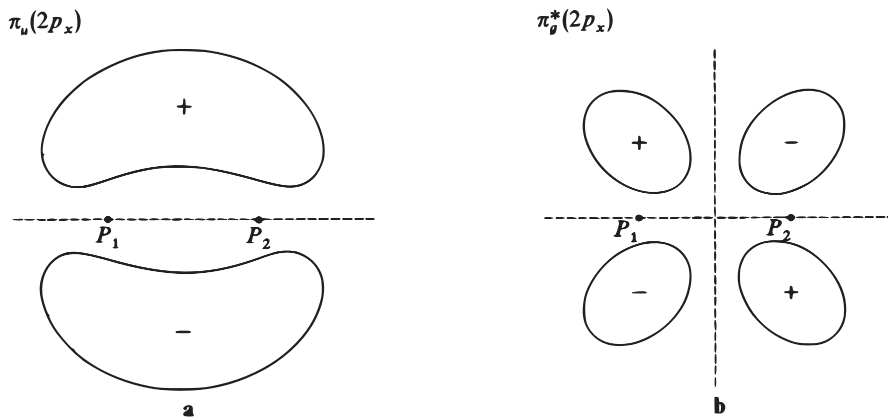


FIGURE *11 – Représentation schématique des orbitales moléculaires excitées liante $\pi_u(2p_x)$ (fig. a) et antiliante $\pi_g^*(2p_x)$ (fig. b). On a tracé pour chacune de ces deux orbitales la section par le plan xOz d'une surface où $|\psi|$ a une valeur constante donnée. Cette surface n'est plus de révolution et admet simplement le plan xOz comme plan de symétrie. La signification des signes et des lignes en tiretés est la même que sur les Figures 4, 8, 9, 10.*

triples liaisons issues d'atomes tels que le carbone (*cf.* Complément E_{VII}, §§ 3-c et 4-c).

Remarque:

Nous avons vu plus haut (§ 2-d) que la séparation énergétique entre niveaux liant et antiliant provient du recouvrement entre les fonctions d'onde atomiques. Or, pour une même distance R, le recouvrement entre les orbitales $\varphi^1_{2p_z}$ et $\varphi^2_{2p_z}$, qui pointent l'une vers l'autre, est plus important que le recouvrement de $\varphi^1_{2p_x}$ et $\varphi^2_{2p_x}$, dont les axes sont parallèles (Fig. 8 et 10). On en déduit que l'écart entre $\sigma_g(2p_z)$ et $\sigma_u^*(2p_z)$ est supérieur à l'écart entre $\pi_u(2p_x)$ et $\pi_g^*(2p_x)$ [ou $\pi_u(2p_y)$ et $\pi_g^*(2p_y)$]. L'ordre de succession des niveaux correspondants est indiqué sur la Figure 12.

5. Origine de la liaison chimique ; théorème du viriel

5-a. Position du problème

Lorsque la distance R entre les protons diminue, leur répulsion électrostatique e^2/R augmente. Le fait que l'énergie totale $E_-(R)$ de l'état liant diminue (lorsque R décroît à partir d'une valeur très grande) et passe ensuite par un minimum, signifie donc que l'énergie électronique commence par diminuer plus vite que e^2/R ne croît (bien sûr, comme ce terme diverge lorsque $R \longrightarrow 0$, c'est la répulsion entre les protons qui l'emporte à courte distance). On peut alors se poser la question suivante : l'abaissement d'énergie électronique qui rend possible la liaison chimique provient-

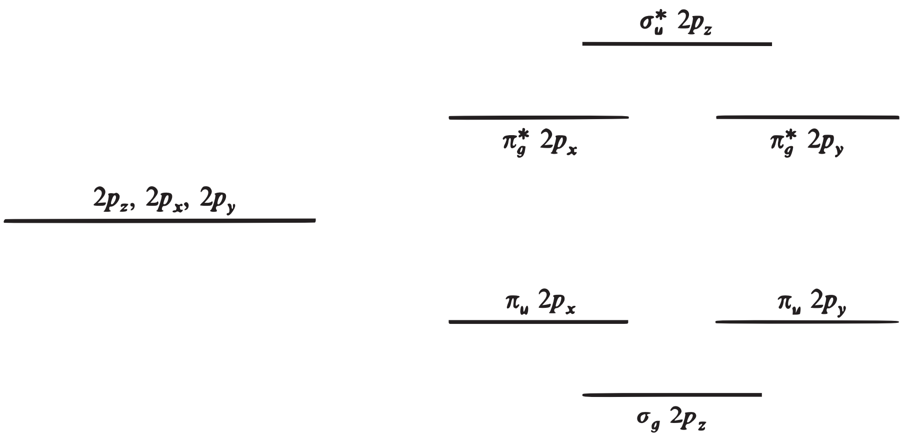


FIGURE *12 – Schéma indiquant les énergies des diverses orbitales moléculaires excitées construites à partir d'orbitales atomiques* $2p_z$, $2p_x$ *et* $2p_y$ *centrées en* P_1 *et* P_2 *(l'axe* Oz *est choisi suivant* P_1P_2*). Par raison de symétrie, les orbitales moléculaires issues des orbitales atomiques* $2p_x$ *sont dégénérées avec celles issues des orbitales atomiques* $2p_y$*. L'écart entre les orbitales moléculaires liante et antiliante* $\pi_u(2p_{x,y})$ *et* $\pi_g^*(2p_{x,y})$ *est cependant moins grand que l'écart correspondant aux orbitales moléculaires* $\sigma_g(2p_z)$ *et* $\sigma_u^*(2p_z)$*. Ceci est dû au recouvrement plus important des deux orbitales atomiques* $2p_z$.

il d'un abaissement de l'énergie potentielle électronique, ou d'un abaissement de l'énergie cinétique, ou encore des deux à la fois ?

Nous avons déjà calculé en (52) et (53) des expressions approchées des énergies potentielle (totale) et cinétique ; on pourrait donc songer à étudier les variations avec R de ces expressions. Une telle méthode serait cependant sujette à caution puisque, comme nous l'avons déjà signalé, les fonctions propres fournies par un calcul variationnel sont beaucoup moins précises que les énergies ; nous discuterons d'ailleurs ce point plus en détail dans le § 5-d-β suivant.

Il est en fait possible de répondre de manière rigoureuse à la question posée plus haut, grâce au "théorème du viriel", qui fournit des relations exactes entre $E(R)$ et les énergies cinétique et potentielle moyennes. Nous allons donc, dans ce paragraphe 5, démontrer ce théorème et en discuter les conséquences physiques. Les résultats obtenus sont d'ailleurs tout à fait généraux et s'appliquent, non seulement à l'ion moléculaire H_2^+, mais à toute molécule. Avant d'en venir au théorème du viriel lui-même, commençons par établir quelques résultats dont nous aurons besoin pour la suite.

5-b. Quelques théorèmes utiles

α. *Théorème d'Euler*

Rappelons qu'une fonction f $(x_1, x_2, ..., x_n)$ de plusieurs variables x_1, x_2, ... x_n est dite homogène de degré s si elle est multipliée par λ^s lorsqu'on multiplie

toutes les variables par λ :

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots \lambda x_n) = \lambda^s f(x_1, x_2, \dots x_n) \tag{61}$$

Par exemple, le potentiel d'un oscillateur harmonique à trois dimensions :

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) \tag{62}$$

est homogène de degré 2. De même, l'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules :

$$\frac{e_a e_b}{r_{ab}} = \frac{e_a e_b}{\sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2}} \tag{63}$$

est homogène de degré -1.

Le théorème d'Euler indique que toute fonction f homogène de degré s vérifie l'identité :

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = s f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) \tag{64}$$

Calculons en effet les dérivées par rapport à λ des deux membres de (61). D'après le théorème des fonctions de fonctions, celle du premier membre vaut :

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \times \frac{\partial}{\partial \lambda}(\lambda x_i) = \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \tag{65}$$

D'autre part, celle du second membre est :

$$s\lambda^{s-1} f(x_1, \dots, x_n) \tag{66}$$

Il suffit alors d'écrire l'égalité de (65) et (66) en faisant $\lambda = 1$ pour obtenir (64).

On peut très facilement vérifier le théorème d'Euler sur les exemples (62) et (63).

β. *Théorème de Hellmann-Feynman*

Soit $H(\lambda)$ un opérateur hermitique dépendant d'un paramètre réel λ, $|\psi(\lambda)\rangle$ un vecteur propre normé de $H(\lambda)$ de valeur propre $E(\lambda)$:

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \tag{67}$$

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1 \tag{68}$$

Le théorème de Hellmann-Feynman indique que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)| \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \tag{69}$$

En effet, d'après (67) et (68), on a :

$$E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \tag{70}$$

Dérivons cette égalité par rapport à λ ; il vient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\langle\psi(\lambda)|\right]H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}|\psi(\lambda)\rangle\right] \tag{71}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (67) et de l'égalité adjointe [$H(\lambda)$ est hermitique, donc $E(\lambda)$ réelle] :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + E(\lambda)\left\{\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\langle\psi(\lambda)|\right]|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}|\psi(\lambda)\rangle\right]\right\} \tag{72}$$

Dans le second membre, l'expression entre accolades est la dérivée de $\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$, qui est nulle puisque $|\psi(\lambda)\rangle$ est normé ; nous trouvons donc bien (69).

γ. *Valeur moyenne du commutateur [H, A] dans un état propre de H*

Soit $|\psi\rangle$ un vecteur propre normé de l'opérateur hermitique H, de valeur propre E; quel que soit l'opérateur A :

$$\langle\psi|[H, A]|\psi\rangle = 0 \tag{73}$$

En effet, comme $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ et $\langle\psi|H = E\langle\psi|$:

$$\langle\psi|(HA - AH)|\psi\rangle = E\langle\psi|A|\psi\rangle - E\langle\psi|A|\psi\rangle = 0 \tag{74}$$

5-c. Théorème du viriel appliqué aux molécules

α. *Energie potentielle du système*

Considérons une molécule quelconque constituée de N noyaux et de Q électrons. Nous désignerons par $\mathbf{r}_k^n (k = 1, 2, \ldots N)$ les positions classiques des noyaux, par $\mathbf{r}_i^e$ et $\mathbf{p}_i^e (i = 1, 2, \ldots Q)$ les positions et impulsions classiques des électrons ; les composantes de ces vecteurs seront notées x_k^n, y_k^n, z_k^n, etc.

Nous nous plaçons ici dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, en considérant les $\mathbf{r}_k^n$ comme des paramètres classiques donnés ; seuls les $\mathbf{r}_i^e$ et $\mathbf{p}_i^e$ deviennent dans le calcul quantique des opérateurs $\mathbf{R}_i^e$ et $\mathbf{P}_i^e$. Il s'agit donc de résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H(\mathbf{r}_1^n, \ldots, \mathbf{r}_N^n)|\psi(\mathbf{r}_1^n, \ldots, \mathbf{r}_N^n)\rangle = E(\mathbf{r}_1^n, \ldots, \mathbf{r}_N^n)|\psi(\mathbf{r}_1^n, \ldots, \mathbf{r}_N^n)\rangle \tag{75}$$

d'un hamiltonien H dépendant des paramètres $\mathbf{r}_1^n, \ldots, \mathbf{r}_N^n$ et agissant dans l'espace des états des électrons. L'expression de H s'écrit :

$$H = T_e + V(\mathbf{r}_1^n, \ldots, \mathbf{r}_N^n) \tag{76}$$

où T_e est l'opérateur énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{Q} \frac{1}{2m}(\mathbf{P}_i^e)^2 \tag{77}$$

et $V(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n)$ l'opérateur que l'on obtient en remplaçant les $\mathbf{r}_i^e$ par les opérateurs $\mathbf{R}_i^e$ dans l'expression de l'énergie potentielle classique. Cette dernière est la somme de l'énergie de répulsion V_{ee} entre électrons, de l'énergie d'attraction électrons-noyaux V_{en}, et de l'énergie de répulsion entre noyaux V_{nn}, de sorte que :

$$V(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) = V_{ee} + V_{en}(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) + V_{nn}(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) \tag{78}$$

En fait, comme V_{nn} ne dépend que des $\mathbf{r}_k^n$, et ne fait pas intervenir les $\mathbf{R}_i^e$, V_{nn} est un nombre et non un opérateur agissant dans l'espace des états des électrons ; le seul effet de V_{nn} est donc de déplacer en bloc toutes les énergies, l'équation (75) étant équivalente à :

$$H_e(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n)|\psi(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n)\rangle = E_e(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n)|\psi(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n)\rangle \tag{79}$$

où :

$$H_e(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) = T_e + V_{ee} + V_{en}(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) = H - V_{nn}(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) \tag{80}$$

et où l'énergie électronique E_e est reliée à l'énergie totale E par :

$$E_e(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) = E(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) - V_{nn}(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) \tag{81}$$

Nous pouvons appliquer le théorème d'Euler à l'énergie potentielle classique, car c'est une fonction homogène de degré -1 de *l'ensemble* des coordonnées électroniques et nucléaires. Comme les opérateurs $\mathbf{R}_i^e$ commutent tous entre eux, nous en déduisons l'égalité entre opérateurs quantiques :

$$\sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n V + \sum_{i=1}^{Q} \mathbf{R}_i^e \cdot \boldsymbol{\nabla}_i^e V = -V \tag{82}$$

où $\boldsymbol{\nabla}_k^n$ et $\boldsymbol{\nabla}_i^e$ désignent les opérateurs obtenus par substitution des $\mathbf{R}_i^e$ aux $\mathbf{r}_i^e$ dans les gradients par rapport à $\mathbf{r}_k^n$ et $\mathbf{r}_i^e$ de l'expression classique de l'énergie potentielle. L'égalité (82) servira de base à notre démonstration du théorème du viriel.

β. *Démonstration du théorème du viriel*

Appliquons l'égalité (73) au cas particulier où :

$$A = \sum_{i=1}^{Q} \mathbf{R}_i^e \cdot \mathbf{P}_i^e \tag{83}$$

Pour cela, calculons le commutateur de H et de A :

$$\begin{aligned}\left[H, \sum_{i=1}^{Q} \mathbf{R}_i^e \cdot \mathbf{P}_i^e\right] &= \sum_{i=1}^{Q} \sum_{x,y,z} \{[H, X_i^e]P_{xi}^e + X_i^e[H, P_{xi}^e]\} \\ &= i\hbar \sum_{i=1}^{Q} \left\{-\frac{(\mathbf{P}_i^e)^2}{m} + \mathbf{R}_i^e \cdot \boldsymbol{\nabla}_i^e V\right\} \end{aligned} \tag{84}$$

(on a utilisé les relations de commutation d'une fonction de l'impulsion avec la position, ou inversement ; *cf.* Complément B_{II}, § 4-c). Le premier terme de l'accolade est proportionnel à l'énergie cinétique T_e ; d'après (82) le second terme vaut :

$$-V - \sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n V \tag{85}$$

Par suite, l'égalité (73) nous donne :

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle + \sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \langle \boldsymbol{\nabla}_k^n V \rangle = 0 \tag{86}$$

c'est-à-dire encore, comme l'hamiltonien H ne dépend des paramètres $\mathbf{r}_k^n$ que par l'intermédiaire de V :

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = -\sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \langle \boldsymbol{\nabla}_k^n H \rangle \tag{87}$$

Les composantes $\mathbf{r}_k^n$ jouent ici un rôle analogue à celui du paramètre λ dans (69) ; l'application du théorème de Hellmann-Feynman au second membre de l'équation (87) donne alors :

$$2\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = -\sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n E(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_k^n, ..., \mathbf{r}_N^n) \tag{88}$$

D'autre part, on a évidemment :

$$\langle T_e \rangle + \langle V \rangle = E(\mathbf{r}_1^n, ..., \mathbf{r}_N^n) \tag{89}$$

On déduit alors aisément de (88) et (89) les égalités :

$$\boxed{\begin{aligned} \langle T_e \rangle &= -E - \sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n E \\ \langle V \rangle &= 2E + \sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n E \end{aligned}} \tag{90}$$

Nous obtenons ainsi un résultat très simple, qui constitue le théorème du viriel appliqué aux molécules ; il permet de calculer les énergies cinétique et potentielle moyennes si l'on connaît les variations de l'énergie totale en fonction des positions des noyaux.

Remarque:

L'énergie électronique totale E_e et l'énergie potentielle électronique $\langle V_e \rangle$ sont également liées par :

$$\boxed{\langle V_e \rangle = 2E_e + \sum_{k=1}^{N} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n E_e} \tag{91}$$

On peut établir cette relation en reportant (81) et l'expression explicite de V_{nn} en fonction des $\mathbf{r}_k^n$ dans la deuxième égalité (90). Il est cependant plus simple de remarquer que l'énergie potentielle électronique $V_e = V_{ee} + V_{en}$ est, comme l'énergie potentielle totale V, une fonction homogène de degré -1 des coordonnées de l'ensemble des particules ; par suite, les raisonnements précédents s'appliquent aussi bien à H_e qu'à H et on peut simultanément remplacer, dans les deux égalités (90), E par E_e et V par V_e.

γ. *Cas particulier : molécule diatomique*

Lorsque le nombre N de noyaux est égal à deux, les énergies ne dépendent que de la distance internucléaire R; ceci simplifie encore l'expression du théorème du viriel, qui devient :

$$\boxed{\begin{aligned} \langle T_e \rangle &= -E - R\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R} \\ \langle V \rangle &= 2E + R\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R} \end{aligned}} \tag{92}$$

En effet, comme E ne dépend des coordonnées des noyaux que par l'intermédiaire de R, on a :

$$\frac{\partial E}{\partial x_k^n} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R}\frac{\partial R}{\partial x_k^n} \tag{93}$$

et par suite :

$$\sum_{k=1,2}\sum_{x,y,z} x_k^n \frac{\partial E}{\partial x_k^n} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R}\sum_{k=1,2}\sum_{x,y,z} x_k^n \frac{\partial R}{\partial x_k^n} \tag{94}$$

Or la distance R entre les noyaux est une fonction homogène de degré 1 des coordonnées des noyaux ; l'application du théorème d'Euler à cette fonction permet de remplacer la double somme. qui figure au second membre de (94) par R et il vient finalement :

$$\sum_{k=1,2} \mathbf{r}_k^n \cdot \boldsymbol{\nabla}_k^n E = R\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R} \tag{95}$$

Ce résultat, une fois reporté dans (90), donne les égalités (92).

Dans (92) comme dans (90), on peut remplacer E par E_e et V par V_e.

5-d. Discussion physique

α. *La liaison chimique est due à un abaissement de l'énergie potentielle électronique*

Soit E_∞ la valeur de l'énergie totale E du système lorsque les divers noyaux sont infiniment éloignés les uns des autres. S'il est possible de former une molécule stable en rapprochant les noyaux, c'est qu'il existe une certaine disposition relative de ces noyaux pour laquelle l'énergie totale E passe par un minimum $E_0 < E_\infty$; pour les valeurs correspondantes des $\mathbf{r}_k^n$, on a donc :

$$\boldsymbol{\nabla}_k^n E = \mathbf{0} \tag{96}$$

Les relations (90) indiquent alors que, pour cette position d'équilibre, les énergies cinétique et potentielle valent :

$$\begin{aligned}\langle T_e\rangle_0 &= -E_0\\ \langle V\rangle_0 &= 2E_0\end{aligned} \tag{97}$$

D'autre part, lorsque les noyaux sont infiniment éloignés, le système est constitué par un certain nombre d'atomes ou d'ions sans interactions mutuelles (l'énergie ne dépend plus des $\mathbf{r}_k^n$) ; pour chacun de ces sous-systèmes, le théorème du viriel indique que $\langle T_e\rangle = -E$, $\langle V\rangle = 2E$ et, pour l'ensemble du système, on a donc également :

$$\begin{aligned}\langle T_e\rangle_\infty &= -E_\infty\\ \langle V\rangle_\infty &= 2E_\infty\end{aligned} \tag{98}$$

La différence des égalités (98) et (97) donne alors :

$$\begin{aligned}\langle T_e\rangle_0 - \langle T_e\rangle_\infty &= -(E_0 - E_\infty) > 0\\ \langle V\rangle_0 - \langle V\rangle_\infty &= 2(E_0 - E_\infty) < 0\end{aligned} \tag{99}$$

La formation d'une molécule stable s'accompagne donc toujours d'une augmentation de l'énergie cinétique des électrons et d'une diminution de l'énergie potentielle totale ; l'énergie potentielle électronique doit d'ailleurs diminuer encore davantage puisque la valeur moyenne $\langle V_{nn}\rangle$ (répulsion entre noyaux), nulle à l'infini, est toujours positive. C'est donc un abaissement de l'énergie potentielle des électrons $\langle V_{ee} + V_{en}\rangle$ qui est responsable de la liaison chimique, cet abaissement devant l'emporter à l'équilibre sur l'augmentation de $\langle T_e\rangle$ et de $\langle V_{nn}\rangle$.

β. *Cas particulier de l'ion H_2^+*

(i) Application du théorème du viriel à l'énergie variationnelle approchée.

Revenons sur l'étude des variations de $\langle T_e\rangle$ et de $\langle V\rangle$ pour l'ion H_2^+ et commençons par examiner les prévisions du modèle variationnel du § 2 à partir duquel nous avons obtenu les expressions approchées (52) et (53). De la seconde de ces égalités, on déduit que :

$$\Delta T_e = \langle T_e\rangle - \langle T_e\rangle_\infty = \frac{1}{1+S}(A - 2S\,E_I) \tag{100}$$

Comme S est constamment supérieur à $A/2E_I$ (*cf.* Fig. 3), ce calcul tendrait à indiquer que ΔT_e est toujours négatif. Ceci apparaît d'ailleurs sur la Figure 13, où l'on a représenté en traits tiretés les variations des expressions approchées (52) et (53) ; on voit notamment sur cette figure que, d'après le calcul variationnel, ΔT_e est négatif à l'équilibre ($\rho \simeq 2{,}5$) et ΔV positif ; ces résultats sont tous deux inexacts d'après (99). Nous voyons ici les limites d'un calcul variationnel, qui fournit une valeur acceptable pour l'énergie totale $\langle T_e + V\rangle$, mais pas pour $\langle T_e\rangle$ et $\langle V\rangle$ séparément ; ces dernières valeurs moyennes dépendent trop de la fonction d'onde.

Le théorème du viriel permet, sans avoir besoin de recourir au calcul rigoureux évoqué au § 1-c, d'obtenir une bien meilleure approximation pour $\langle T_e\rangle$ et $\langle V\rangle$. Il suffit en effet d'appliquer les égalités exactes (92) à l'énergie E calculée par la méthode des variations ; on s'attend à trouver ainsi un résultat acceptable puisque l'approximation variationnelle n'est utilisée que pour fournir l'énergie totale E. Les valeurs ainsi obtenues

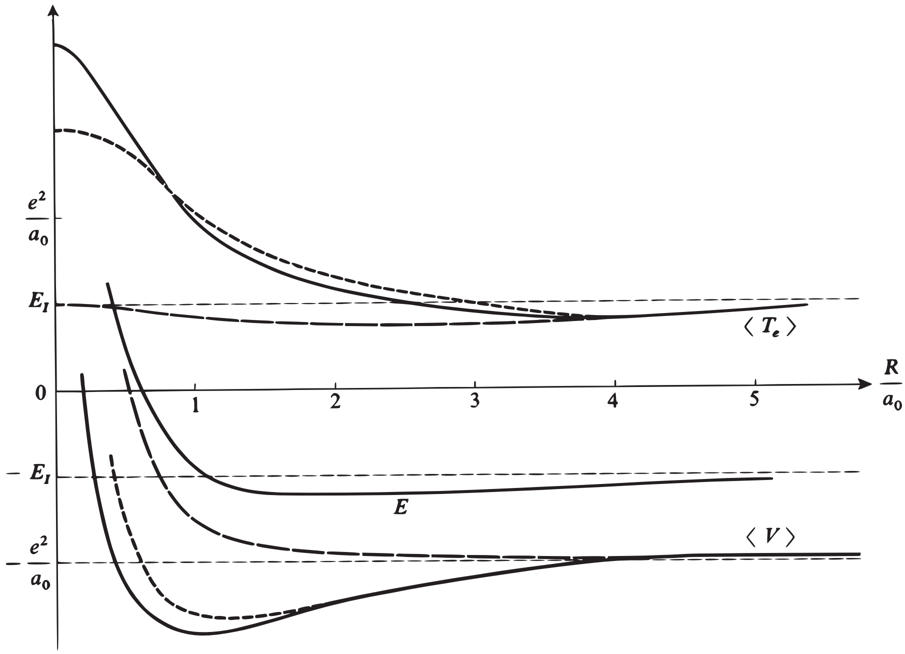


FIGURE *13 – Energie cinétique électronique $\langle T_e \rangle$ et énergie potentielle $\langle V \rangle$ de l'ion H_2^+ en fonction de $\rho = R/a_0$ (à titre de comparaison, on a également représenté l'énergie totale $E = \langle T_e \rangle + \langle V \rangle$).*
. traits pleins : valeurs exactes (la liaison chimique tient au fait que $\langle V \rangle$ décroît un peu plus vite que $\langle T_e \rangle$ ne croît).
. tirets longs : valeurs moyennes calculées à partir de la fonction d'onde liante donnée par la méthode variationnelle simple du § 2.
. tirets courts : valeurs obtenues par application du théorème du viriel à l'énergie fournie par le même calcul variationnel.

pour $\langle T_e \rangle$ et $\langle V \rangle$ sont représentées par des courbes en tirets courts sur la Figure 13 ; à titre de comparaison, on a également porté en traits pleins les vraies valeurs de $\langle T_e \rangle$ et $\langle V \rangle$ (obtenues par application du théorème du viriel à la courbe en traits pleins de la Figure 2). Tout d'abord, on constate que pour $\rho = 2{,}5$ les courbes en tirets courts indiquent, comme on doit s'y attendre, que ΔT_e est positif et ΔV négatif. De plus, l'allure générale de ces courbes reproduit assez fidèlement celle des courbes en traits pleins : tant que $\rho \gtrsim 1{,}5$, le théorème du viriel appliqué à l'énergie variationnelle donne en fait des valeurs très proches de la réalité, ce qui est une amélioration considérable par rapport au calcul direct des valeurs moyennes dans les états approchés.

(ii) Comportement de $\langle T \rangle$ et $\langle V \rangle$

Les courbes en traits pleins de la Figure 13 (courbes exactes) montrent que $\langle T_e \rangle \longrightarrow 4E_I$, et $\langle V \rangle \longrightarrow +\infty$ lorsque $R \longrightarrow 0$. Effectivement, lorsque $R = 0$ on a l'équivalent d'un ion He^+ pour lequel l'énergie cinétique électronique est $4E_I$; la divergence de $\langle V \rangle$ est due au terme $\langle V_{nn} \rangle = e^2/R$ qui devient infini lorsque $R \longrightarrow 0$ (l'énergie potentielle électronique $\langle V_e \rangle = \langle V \rangle - e^2/R$ reste finie et tend vers $-8E_I$, qui est bien sa valeur dans l'ion He^+).

Le comportement pour R grand mérite une discussion plus détaillée. Nous avons

vu plus haut (§ 3-b) que l'énergie E_- de l'état fondamental se comporte, lorsque $R \gg a_0$, comme :

$$E_- \simeq -E_I - \frac{a}{R^4} \tag{101}$$

où a est une constante proportionnelle à la polarisabilité de l'atome d'hydrogène. En portant ce résultat dans les formules (92), on obtient :

$$\begin{aligned} \langle T_e \rangle &\simeq E_I - \frac{3a}{R^4} \\ \langle V \rangle &\simeq -2E_I + \frac{2a}{R^4} \end{aligned} \tag{102}$$

Lorsque R décroît à partir d'une valeur très grande, $\langle T_e \rangle$ commence donc par décroître en $1/R^4$ à partir de sa valeur asymptotique E_I, $\langle V \rangle$ à croître à partir de $-2E_I$. Ces variations changent ensuite de sens (il ne peut en être autrement puisque $\langle T_e \rangle_0$ est plus grand que $\langle T_e \rangle_\infty$, $\langle V \rangle_0$ plus petit que $\langle V \rangle_\infty$) : lorsque R continue à diminuer (*cf.* Fig. 13), $\langle T_e \rangle$ passe par un minimum, puis croît ensuite jusqu'à sa valeur $4E_I$ pour $R = 0$; quant à l'énergie potentielle $\langle V \rangle$, elle passe par un maximum, décroît ensuite, passe par un minimum, puis tend vers l'infini lorsque $R \longrightarrow 0$. Comment interpréter ces variations ?

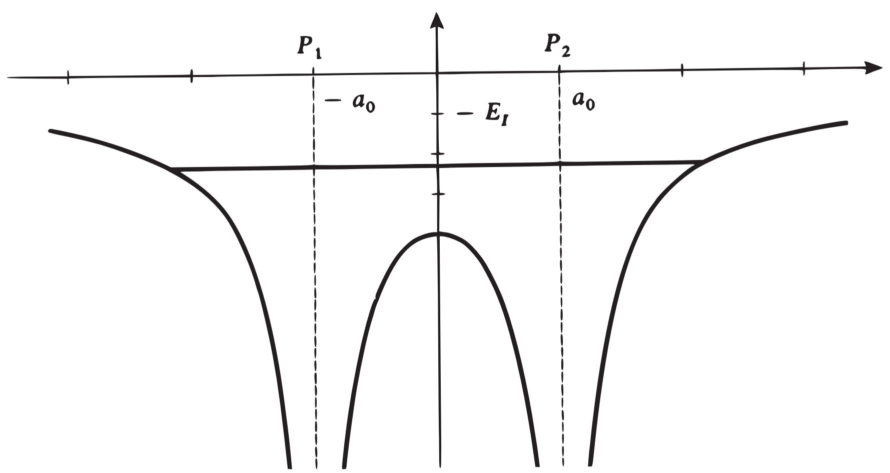


FIGURE *14 – Variation de l'énergie potentielle V_e de l'électron soumis à l'attraction simultanée des deux protons P_1 et P_2 lorsqu'il se déplace sur la droite de P_1P_2. Dans l'état liant, la fonction d'onde est concentrée dans la région située entre P_1 et P_2, et l'électron bénéficie à la fois de l'attraction des deux protons.*

Comme nous l'avons noté à plusieurs reprises, les éléments non diagonaux H_{12} et H_{21} du déterminant (21) tendent exponentiellement vers zéro lorsque $R \longrightarrow \infty$; nous pouvons donc raisonner uniquement sur H_{11} ou H_{22} pour discuter les variations de l'énergie de l'ion H_2^+ aux grandes distances internucléaires. Nous sommes alors ramenés à l'étude de la perturbation d'un atome d'hydrogène centré en P_2 par le champ électrique du proton P_1. Ce champ tend à déformer l'orbitale électronique en l'allongeant dans la direction de P_1 (*cf.* Fig. 6). Par suite, la fonction d'onde s'étend dans un volume plus grand, ce qui, d'après les relations d'incertitude de Heisenberg, permet de diminuer l'énergie cinétique ; ainsi peut s'expliquer le comportement de $\langle T_e \rangle$ pour R grand.

Raisonnons de même sur H_{22} pour expliquer le comportement asymptotique de $\langle V \rangle$. La discussion du § 3-b a montré que, pour $R \gg a_0$, la polarisation de l'atome d'hydrogène situé en P_2 entraîne que son énergie d'interaction $\left\langle -\frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{R} \right\rangle$ avec P_1 est légèrement négative (en $-1/R^4$) ; si $\langle V \rangle$ est positif, c'est que l'énergie potentielle $\left\langle -\frac{e^2}{r_2} \right\rangle$ de l'atome en P_2 augmente plus vite, lorsqu'on approche P_1 de P_2, que $\left\langle -\frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{R} \right\rangle$ ne décroît. Cette augmentation de $\left\langle -\frac{e^2}{r_2} \right\rangle$ tient au fait que l'attraction de P_1 éloigne légèrement l'électron de P_2 et l'entraîne dans des régions de l'espace où le potentiel créé par P_2 est moins négatif.

Pour $R \simeq R_0$ (position d'équilibre de l'ion H_2^+), la fonction d'onde de l'état liant est localisée surtout dans la région entre les deux protons ; la décroissance de $\langle V \rangle$ (malgré l'augmentation de e^2/R) provient de ce que l'électron se trouve dans une région de l'espace où il bénéficie simultanément de l'attraction des deux protons, ce qui abaisse son énergie potentielle (*cf.* Fig. 14). Cette attraction conjuguée des deux protons se traduit également par une diminution de l'extension spatiale de la fonction d'onde électronique, qui se trouve concentrée dans la région intermédiaire : c'est pourquoi, pour R voisin de R_0, $\langle T_e \rangle$ augmente lorsque R diminue.

Références et conseils de lecture (ion H_2^+, molécule H_2, nature de la liaison chimique, etc.) :

Pauling (12.2) ; Pauling et Wilson (1.9), Chap. XII et XIII ; Levine (12.3), Chap. 13 et 14 ; Karplus et Porter (12.1), Chap. 5, § 6 ; Slater (1.6), Chap. 8 et 9 ; Eyring et al. (12.5), Chap. XI et XII ; Coulson (12.6), Chap. IV ; Wahl (12.13).

Complément $\mathrm{H_{XI}}$

Exercices

1. Une particule de masse m est plongée dans un puits infini à une dimension de largeur a :

$$V(x) = 0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq a$$
$$V(x) = +\infty \quad \text{partout ailleurs}$$

Elle est soumise à une perturbation W constituée par le potentiel :

$$W(x) = aw_0 \, \delta\left(x - \frac{a}{2}\right)$$

où w_0 est une constante réelle, ayant les dimensions d'une énergie.

a. Calculer, au premier ordre en w_0, les modifications apportées par $W(x)$ aux niveaux d'énergie de la particule.

b. Le problème est en réalité soluble exactement. On posera $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ et on montrera que les valeurs possibles de l'énergie sont données par l'une des deux équations sin $(ka/2) = 0$ ou tg $(ka/2) = -\hbar^2 k/maw_0$ (comme dans l'exercice 2 du Complément $\mathrm{K_I}$, on prendra garde à la discontinuité de la dérivée de la fonction d'onde en $x = a/2$).

Discuter les résultats obtenus en fonction du signe et de la grandeur de w_0. A la limite où $w_0 \longrightarrow 0$, retrouver les résultats de la question précédente.

2. On considère une particule de masse m plongée dans un puits de potentiel infini à deux dimensions, de largeur a *(cf.* Complément $\mathrm{G_{II}}$) :

$$V(x,y) = 0 \quad \text{si} \quad 0 \leq x \leq a \quad \text{et} \quad 0 \leq y \leq a$$
$$V(x,y) = +\infty \quad \text{partout ailleurs}$$

Cette particule est soumise de plus à une perturbation W décrite par le potentiel :

$$W(x,y) = w_0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq \frac{a}{2} \quad \text{et} \quad 0 \leq y \leq \frac{a}{2}$$
$$W(x,y) = 0 \quad \text{partout ailleurs.}$$

a. Calculer, au premier ordre en w_0, l'énergie perturbée du niveau fondamental.

b. Même question pour le premier niveau excité. Donner les fonctions d'onde correspondantes à l'ordre zéro en w_0.

3. Une particule de masse m, assujettie à se déplacer dans le plan xOy, a pour hamiltonien :

$$H_0 = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(X^2 + Y^2)$$

(oscillateur harmonique à deux dimensions, de pulsation ω). On veut étudier l'effet sur cette particule d'une perturbation W donnée par :

$$W = \lambda_1 W_1 + \lambda_2 W_2$$

où λ_1 et λ_2 sont des constantes, et W_1 et W_2 ont pour expression :

$$W_1 = m\omega^2 XY$$
$$W_2 = \hbar\omega \left(\frac{L_z^2}{\hbar^2} - 2 \right)$$

(L_z est la composante sur Oz du moment cinétique orbital de la particule).

Dans les calculs de perturbation, on se limitera toujours au premier ordre pour les énergies et à l'ordre zéro pour les vecteurs d'état.

a. Indiquer sans calculs les valeurs propres de H_0, leur degré de dégénérescence, et les vecteurs propres associés.

Dans la suite, on s'intéressera uniquement au deuxième niveau excité de H_0, d'énergie $3\hbar\omega$ et trois fois dégénéré.

b. Calculer les matrices représentant les restrictions de W_1 et W_2 au sous-espace propre de la valeur propre $3\hbar\omega$ de H_0.

c. On suppose $\lambda_2 = 0$ et $\lambda_1 \ll 1$.

Calculer par la théorie des perturbations l'effet du terme $\lambda_1 W_1$ sur le deuxième niveau excité de H_0.

d. Comparer les résultats obtenus en *c* au développement limité de la solution exacte, que l'on cherchera en s'inspirant des méthodes développées dans le Complément H_V (modes propres de vibration de deux oscillateurs harmoniques couplés).

e. On suppose $\lambda_2 \ll \lambda_1 \ll 1$. En considérant les résultats de la question *c* comme une nouvelle situation non perturbée, calculer l'effet du terme $\lambda_2 W_2$.

f. On suppose maintenant que $\lambda_1 = 0$ et $\lambda_2 \ll 1$.

Calculer par la théorie des perturbations l'effet du terme $\lambda_2 W_2$ sur le deuxième niveau excité de H_0.

g. Comparer les résultats obtenus en *f* à la solution exacte telle qu'elle peut être déduite des considérations du Complément D_{VI}.

h. On suppose enfin que $\lambda_1 \ll \lambda_2 \ll 1$. En considérant les résultats de la question *f* comme une nouvelle situation non perturbée, calculer l'effet du terme $\lambda_1 W_1$.

4. On considère une particule P de masse μ assujettie à se déplacer dans le plan xOy sur un cercle de centre O et de rayon fixe ρ (rotateur à deux dimensions). L'unique variable du système est donc l'angle $\alpha = (Ox, OP)$ et l'état quantique de la particule est défini par la fonction d'onde $\psi(\alpha)$ (qui représente l'amplitude de probabilité de trouver la particule au point du cercle repéré par l'angle α). En chaque point du cercle, $\psi(\alpha)$ ne prend qu'une valeur, de sorte que :

$$\psi(\alpha + 2\pi) = \psi(\alpha)$$

$\psi(\alpha)$ est normée si :

$$\int_0^{2\pi} |\psi(\alpha)|^2 \, \mathrm{d}\alpha = 1$$

a. On considère l'opérateur $M = \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}$. M est-il hermitique ? Calculer les valeurs propres et les fonctions propres normées de M. Quelle est la signification physique de M ?

b. L'énergie cinétique de la particule s'écrit :

$$H_0 = \frac{M^2}{2\mu\rho^2}$$

Calculer les valeurs propres et les fonctions propres de H_0. Les énergies trouvées sont-elles dégénérées ?

c. A l'instant $t = 0$, la particule a pour fonction d'onde $N \cos^2 \alpha$ (où N est un coefficient de normalisation). Discuter la localisation de la particule sur le cercle à un instant ultérieur t.

d. On suppose que la particule a une charge q et qu'elle interagit avec un champ électrique uniforme $\mathcal{E}$ parallèle à Ox. Il faut donc ajouter à l'hamiltonien H_0 la perturbation :

$$W = -q\mathcal{E}\,\rho \cos\alpha$$

Calculer la nouvelle fonction d'onde du niveau fondamental au premier ordre inclus en $\mathcal{E}$. Déterminer le coefficient de proportionnalité χ (susceptibilité linéaire) entre le dipôle électrique parallèle à Ox acquis par la particule et le champ $\mathcal{E}$.

e. On considère la molécule d'éthane $CH_3 - CH_3$ et on s'intéresse à la rotation d'un groupement CH_3 par rapport à l'autre, autour de la droite qui joint les deux atomes de carbone.

En première approximation, cette rotation peut se faire librement, et l'hamiltonien H_0 introduit en *b* décrit l'énergie cinétique de rotation de l'un des groupements CH_3 par rapport à l'autre (il faut toutefois remplacer $2\mu\rho^2$ par λI, où I est le moment d'inertie du groupement CH_3 par rapport à l'axe de rotation et λ une constante). Pour tenir compte de l'énergie d'interaction électrostatique entre les deux groupements CH_3, on ajoute à H_0 un terme de la forme :

$$W = b \cos 3\alpha$$

où b est une constante réelle.

Justifier physiquement la dépendance en α de W. Calculer l'énergie et la fonction d'onde du nouvel état fondamental (au premier ordre inclus en b pour la fonction d'onde, au second ordre pour l'énergie). Interprétation physique du résultat.

5. On considère un système de moment cinétique $\mathbf{J}$. On se limite dans tout l'exercice à un sous-espace à trois dimensions, sous-tendu par trois kets $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$, états propres communs à $\mathbf{J}^2$ (valeur propre $2\hbar^2$) et J_z (valeurs propres $+\hbar$, 0, $-\hbar$). L'hamiltonien H_0 du système est :

$$H_0 = aJ_z + \frac{b}{\hbar} J_z^2$$

où a et b sont deux constantes positives, ayant les dimensions d'une pulsation.

a. Quels sont les niveaux d'énergie du système ? Pour quelle valeur du rapport b/a y a-t-il dégénérescence ?

b. On applique un champ statique $\mathbf{B}_0$ dans une direction $\mathbf{u}$ d'angles polaires θ et φ. L'interaction avec $\mathbf{B}_0$ du moment magnétique du système :

$$\mathbf{M} = \gamma \mathbf{J}$$

(γ : rapport gyromagnétique, supposé négatif) est décrite par l'hamiltonien :

$$W = \omega_0 J_u$$

où $\omega_0 = -\gamma |\mathbf{B}_0|$ est la pulsation de Larmor dans le champ $\mathbf{B}_0$, et J_u la composante de $\mathbf{J}$ sur la direction $\mathbf{u}$:

$$J_u = J_z \cos\theta + J_x \sin\theta \cos\varphi + J_y \sin\theta \sin\varphi$$

Ecrire la matrice représentant W dans la base des trois états propres de H_0.

c. On suppose que $b = a$ et que la direction $\mathbf{u}$ est parallèle à Ox. D'autre part, on a $\omega_0 \ll a$.

Calculer les énergies et les états propres du système à l'ordre 1 en ω_0 pour les énergies et à l'ordre 0 pour les états propres.

d. On suppose que $b = 2a$ et qu'on a toujours $\omega_0 \ll a$, la direction de $\mathbf{u}$ étant maintenant quelconque.

Quel est, dans la base $\{|+1\rangle, |0\rangle, |-1\rangle\}$, le développement de l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ de $H_0 + W$, au premier ordre inclus en ω_0 ?

Calculer la valeur moyenne $\langle \mathbf{M} \rangle$ du moment magnétique $\mathbf{M}$ du système dans l'état $|\psi_0\rangle$; $\langle \mathbf{M} \rangle$ et $\mathbf{B}_0$ sont-ils parallèles ?

Montrer que l'on peut écrire :

$$\langle M_i \rangle = \sum_j \chi_{ij} B_j$$

avec $i, j = x, y, z$. Calculer les coefficients χ_{ij} (composantes du tenseur de susceptibilité).

6. On considère un système formé d'un spin électronique $\mathbf{S}$ et de deux spins nucléaires $\mathbf{I}_1$ et $\mathbf{I}_2$ ($\mathbf{S}$ est par exemple le spin de l'électron célibataire d'une molécule diatomique paramagnétique, $\mathbf{I}_1$ et $\mathbf{I}_2$ les spins des deux noyaux de cette molécule).

On suppose que $\mathbf{S}$, $\mathbf{I}_1$, $\mathbf{I}_2$ sont tous trois des spins 1/2 ; l'espace des états du système des trois spins est rapporté à la base orthonormée des huit kets $|\varepsilon_S, \varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$, vecteurs propres communs à S_z, I_{1z}, I_{2z}, de valeurs propres respectives $\varepsilon_S\hbar/2$, $\varepsilon_1\hbar/2$, $\varepsilon_2\hbar/2$ (avec $\varepsilon_S = \pm$, $\varepsilon_1 = \pm$, $\varepsilon_2 = \pm$). Par exemple, le ket $|+, -, +\rangle$ correspond aux valeurs propres $+\hbar/2$ pour S_z, $-\hbar/2$ pour I_{1z}, $+\hbar/2$ pour I_{2z}.

a. On commence par négliger tout couplage entre les trois spins. On suppose par contre qu'ils sont plongés dans un champ magnétique uniforme $\mathbf{B}$ parallèle à Oz. Les facteurs gyromagnétiques de $\mathbf{I}_1$ et $\mathbf{I}_2$ étant égaux, l'hamiltonien H_0 du système s'écrit :

$$H_0 = \Omega S_z + \omega I_{1z} + \omega I_{2z}$$

où Ω et ω sont des constantes réelles, positives, proportionnelles à $|\mathbf{B}|$. On suppose $\Omega > 2\omega$.

Quelles sont les énergies possibles du système des trois spins et leur degré de dégénérescence ? Tracer le diagramme d'énergie.

b. On tient compte maintenant d'un couplage entre les spins, qui est décrit par l'hamiltonien :

$$W = a\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_1 + a\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_2$$

où a est une constante réelle positive (le couplage direct entre $\mathbf{I}_1$ et $\mathbf{I}_2$ est négligeable).

A quelles conditions doivent satisfaire ε_S, ε_1, ε_2, ε'_S, ε'_1, ε'_2 pour que $a\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_1$ ait un élément de matrice non nul entre $|\varepsilon_S, \varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$ et $|\varepsilon'_S, \varepsilon'_1, \varepsilon'_2\rangle$? Même question pour $a\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_2$.

c. On suppose que :

$$a\hbar^2 \ll \hbar\Omega,\ \hbar\omega$$

de sorte que W peut être traité comme une perturbation vis-à-vis de H_0. Quelles sont, à l'ordre 1 en W, les valeurs propres de l'hamiltonien total $H = H_0 + W$? Quels sont les états propres de H, à l'ordre 0 en W ? Tracer le diagramme d'énergie.

d. Dans le cadre de l'approximation de la question précédente, déterminer les fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution de $\langle S_x\rangle$ lorsqu'on tient compte du couplage W entre les spins.

Dans une expérience de R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique), les fréquences des raies de résonance observées sont égales aux fréquences de Bohr précédentes. Quelle est l'allure du spectre R.P.E. observé sur le système des trois spins ? Comment peut-on déterminer, à partir de ce spectre, la constante de couplage a?

e. On suppose maintenant que le champ magnétique $\mathbf{B}$ est nul, de sorte que $\Omega = \omega = 0$. L'hamiltonien se réduit alors à W.

α. Soit $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$ le spin nucléaire total. Quelles sont les valeurs propres de $\mathbf{I}^2$ et leur degré de dégénérescence ? Montrer que W n'a pas d'éléments de matrice entre des états propres de $\mathbf{I}^2$ de valeurs propres différentes.

β. Soit $\mathbf{J} = \mathbf{S}+\mathbf{I}$ le spin total. Quelles sont les valeurs propres de $\mathbf{J}^2$ et leur degré de dégénérescence ? Déterminer les valeurs propres de l'énergie du système des trois spins et leur degré de dégénérescence. L'ensemble $\{\mathbf{J}^2, J_z\}$ forme-t-il un E.C.O.C. ? Même question pour $\{\mathbf{I}^2, \mathbf{J}^2, J_z\}$

7. On considère un noyau de spin $I = 3/2$, dont l'espace des états est sous-tendu par les quatre vecteurs $|m\rangle$ ($m = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$), vecteurs propres communs à $\mathbf{I}^2$ (valeur propre $15\hbar^2/4$) et I_z (valeur propre $m\hbar$).

Ce noyau est placé à l'origine des coordonnées dans un champ électrique non uniforme dérivant d'un potentiel $U(x, y, z)$. Les directions des axes sont choisies de telle sorte que, à l'origine :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} = 0$$

On rappelle que U satisfait à l'équation de Laplace :

$$\Delta U = 0$$

On admettra que l'hamiltonien d'interaction entre le gradient de champ électrique à l'origine et le moment quadrupolaire électrique porté par le noyau s'écrit :

$$H_0 = \frac{qQ}{2I(2I-1)} \frac{1}{\hbar^2} \left[a_x I_x^2 + a_y I_y^2 + a_z I_z^2\right]$$

où q est la charge de l'électron, Q une constante ayant les dimensions d'une surface et proportionnelle au moment quadrupolaire du noyau, et :

$$a_x = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 \quad ; \quad a_y = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right)_0 \quad ; \quad a_z = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}\right)_0$$

(l'indice 0 indique que les dérivées sont prises à l'origine).

a. Montrer que, si U a la symétrie de révolution autour de Oz, H_0 prend la forme :

$$H_0 = A[3I_z^2 - I(I+1)]$$

A étant une constante que l'on précisera. Quels sont les valeurs propres de H_0, leur degré de dégénérescence, les états propres correspondants ?

b. Montrer que, dans le cas général, H_0 s'écrit :

$$H_0 = A[3I_z^2 - I(I+1)] + B(I_+^2 + I_-^2)$$

A et B étant des constantes que l'on exprimera en fonction de a_x et a_y.

Quelle est la matrice représentant H_0 dans la base $\{|m\rangle\}$? Montrer qu'elle se décompose en deux sous-matrices 2×2. Déterminer les valeurs propres de H_0 et leur degré de dégénérescence, ainsi que les états propres correspondants.

c. En plus de son moment quadrupolaire, le noyau a un moment magnétique $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{I}$ (γ : rapport gyromagnétique) ; on superpose au champ électrostatique un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ de direction $\mathbf{u}$ quelconque. On pose $\omega_0 = -\gamma |\mathbf{B}_0|$.

Quel terme W faut-il ajouter à H_0 pour tenir compte du couplage entre $\mathbf{M}$ et $\mathbf{B}_0$? Calculer au premier ordre en B_0 les énergies du système.

d. On suppose $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz et assez faible pour que les états propres trouvés en *b* et les énergies au premier ordre en ω_0 trouvées en *c* soient de bonnes approximations.

Quelles sont les fréquences de Bohr susceptibles d'apparaître dans l'évolution de $\langle I_x \rangle$? En déduire l'allure du spectre de résonance magnétique nucléaire observable avec un champ de radiofréquence oscillant le long de Ox.

8. Une particule de masse m est plongée dans un puits de potentiel infini à une dimension de largeur a :

$$\begin{cases} V(x) = 0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq a \\ V(x) = +\infty \quad \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

On suppose que cette particule, de charge $-q$, est soumise à l'action d'un champ électrique uniforme $\mathcal{E}$, la perturbation correspondante W s'écrivant :

$$W = q\mathcal{E}\left(X - \frac{a}{2}\right)$$

a. Soient ε_1 et ε_2 les corrections d'ordre 1 et 2 en $\mathcal{E}$ à l'énergie du niveau fondamental.

Montrer que ε_1 est nul. Donner l'expression de ε_2 sous forme d'une série dont on calculera les différents termes en fonction de $q, \mathcal{E}, m, a, \hbar$ (on pourra utiliser les intégrales données à la fin de l'exercice).

b. En majorant les termes de la série qui donne ε_2, donner une limite supérieure de ε_2 (*cf.* § B-2-c du Chapitre XI). Donner de même une limite inférieure de ε_2 obtenue en ne conservant que le terme prépondérant de la série.

Avec quelle précision les deux limites précédentes permettent-elles d'encadrer la valeur exacte du déplacement ΔE du niveau fondamental à l'ordre 2 inclus en $\mathcal{E}$?

c. On se propose de calculer à présent le déplacement ΔE par la méthode des variations. On choisit comme fonction d'essai :

$$\psi_\lambda(x) = \sqrt{\frac{a}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\left[1 + \lambda q\mathcal{E}\left(x - \frac{a}{2}\right)\right]$$

où λ est le paramètre de variation. Expliquer ce choix de fonction d'essai.

Calculer l'énergie moyenne $\langle H \rangle(\lambda)$ de l'état fondamental au second ordre inclus en $\mathcal{E}$ [on suppose en effet que $\mathcal{E}$ est assez petit pour qu'il soit suffisant de prendre le développement limité de $\langle H \rangle(\lambda)$ au second ordre inclus

en $\mathcal{E}$]. Déterminer la valeur optimale de λ. En déduire le résultat ΔE_{var} que donne la méthode des variations pour le déplacement du niveau fondamental au second ordre en $\mathcal{E}$.
En comparant ΔE_{var} aux résultats de b, évaluer la précision de la méthode des variations appliquée à cet exemple.
On donne les intégrales :

$$\frac{2}{a}\int_0^a \left(x-\frac{a}{2}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x = -\frac{16na}{\pi^2}\frac{1}{(1-4n^2)^2}$$

$n = 1, 2, 3, \ldots$

$$\frac{2}{a}\int_0^a \left(x-\frac{a}{2}\right)^2\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x = \frac{a^2}{2}\left(\frac{1}{6}-\frac{1}{\pi^2}\right)$$

$$\frac{2}{a}\int_0^a \left(x-\frac{a}{2}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x = -\frac{a}{2\pi}$$

On prendra pour tous les calculs numériques $\pi^2 = 9{,}87$.

9. On veut calculer l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène par la méthode des variations, en prenant pour fonctions d'essai des fonctions $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ à symétrie sphérique, dont la dépendance en r est donnée par :

$$\begin{cases} \varphi_\alpha(r) = C\left(1-\dfrac{r}{\alpha}\right) & \text{pour} \quad r \leq \alpha \\ \varphi_\alpha(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r > \alpha \end{cases}$$

C est une constante de normalisation et α le paramètre variationnel.

a. Calculer la valeur moyenne des énergies cinétique et potentielle de l'électron dans l'état $|\varphi_\alpha\rangle$. On exprimera la valeur moyenne de l'énergie cinétique en fonction de $\boldsymbol{\nabla}\varphi$, de manière à éviter les “fonctions delta” qui apparaissent dans $\Delta\varphi$ ($\boldsymbol{\nabla}\varphi$ est en effet discontinu).

b. En déduire la valeur optimale α_0 de α. Comparer α_0 au rayon de Bohr a_0.

c. Comparer la valeur approchée obtenue pour l'énergie de l'état fondamental à la valeur exacte $-E_1$.

10. On se propose d'appliquer la méthode des variations pour déterminer les énergies d'une particule de masse m dans un puits de potentiel infini :

$$V(x) = 0 \qquad -a \leq x \leq a$$

$$V(x) = \infty \qquad \text{partout ailleurs}$$

a. On commence par approximer, dans l'intervalle $[-a, +a]$, la fonction d'onde de l'état fondamental par le polynôme pair le plus simple qui s'annule en $x = \pm a$:

$$\psi(x) = a^2 - x^2 \quad \text{pour} \quad -a \leq x \leq a$$

$$\psi(x) = 0 \qquad \text{partout ailleurs}$$

(famille variationnelle réduite à une seule fonction d'essai).

Calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien H dans cet état ; en comparant le résultat obtenu avec la vraie valeur, évaluer l'erreur commise.

b. On élargit la famille des fonctions d'essai en prenant un polynôme pair du quatrième degré qui s'annule en $x = \pm a$:

$$\psi_\alpha(x) = \left(a^2 - x^2\right)\left(a^2 - \alpha x^2\right) \quad \text{pour} \quad -a \leq x \leq a$$

$$\psi_\alpha(x) = 0 \qquad \text{partout ailleurs}$$

(famille variationnelle dépendant du paramètre réel α).

(α) Montrer que la valeur moyenne de H dans l'état $\psi_\alpha(x)$ vaut :

$$\langle H \rangle(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{33\alpha^2 - 42\alpha + 105}{2\alpha^2 - 12\alpha + 42}$$

(β) En déduire que les valeurs de α qui rendent $\langle H \rangle(\alpha)$ extrémale sont données par les racines de l'équation :

$$13\alpha^2 - 98\alpha + 21 = 0$$

(γ) Montrer que l'une des racines de cette équation fournit, lorsqu'on la reporte dans $\langle H \rangle(\alpha)$, une valeur de l'énergie de l'état fondamental beaucoup plus précise que celle obtenue en a.

(δ) Quelle autre valeur propre approxime-t-on lorsqu'on utilise la deuxième racine de l'équation obtenue en b-β ? Pouvait-on le prévoir a priori ? Evaluer la précision de cette détermination.

c. Expliquer pourquoi le polynôme le plus simple permettant d'approximer la fonction d'onde du premier niveau excité est $x(a^2 - x^2)$.

Quelle valeur approchée obtient-on ainsi pour l'énergie de ce niveau ?

Chapitre XII

Application de la théorie des perturbations : structure fine et hyperfine de l'atome d'hydrogène

A	**Introduction**	**1241**
B	**Termes supplémentaires dans l'hamiltonien**	**1243**
B-1	Hamiltonien de structure fine	1243
B-2	Interactions magnétiques liées au spin du proton : hamiltonien hyperfin	1247
C	**Structure fine du niveau $n = 2$**	**1249**
C-1	Position du problème	1249
C-2	Matrice représentant l'hamiltonien de structure fine W_f à l'intérieur de la multiplicité $n = 2$	1250
C-3	Résultats : structure fine du niveau $n = 2$	1254
D	**Structure hyperfine du niveau $n = 1$**	**1256**
D-1	Position du problème	1256
D-2	Matrice représentant W_{hf} dans la multiplicité $1s$	1257
D-3	Structure hyperfine du niveau $1s$	1259
E	**Effet Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental $1s$**	**1262**
E-1	Position du problème	1262
E-2	Effet Zeeman en champ faible	1264
E-3	Effet Zeeman en champ fort	1268
E-4	Effet Zeeman en champ intermédiaire	1272

A. Introduction

Les forces les plus importantes qui existent au sein des atomes sont les forces électrostatiques de Coulomb. Nous en avons tenu compte au Chapitre VII en prenant

pour hamiltonien de l'atome d'hydrogène l'expression :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + V(R) \tag{A-1}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'atome dans le référentiel du centre de masse (μ est la masse réduite), le deuxième terme :

$$V(R) = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R} = -\frac{e^2}{R} \tag{A-2}$$

l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le proton (q est la charge de l'électron). Nous avons calculé en détail au § C du Chapitre VII les états propres et valeurs propres de H_0.

En fait, l'expression (A-1) n'est qu'approchée : elle ne tient compte d'aucun effet relativiste ; en particulier, tous les effets magnétiques liés au spin de l'électron sont ignorés. De plus, on n'a pas introduit le spin du proton et les interactions magnétiques correspondantes. L'erreur commise est en réalité très petite, car l'atome d'hydrogène est un système faiblement relativiste (rappelons que, dans le modèle de Bohr, la vitesse v sur la première orbite $n = 1$ vérifie $v/c = e^2/\hbar c = 1/137 \ll 1$) ; de même, le moment magnétique du proton est très faible.

Cependant, la précision considérable des expériences de physique atomique permet de mettre facilement en évidence des effets que l'on ne peut pas expliquer à partir de l'hamiltonien (A-1). Aussi allons-nous tenir compte des corrections que nous venons de mentionner : nous écrirons l'hamiltonien complet de l'atome d'hydrogène sous la forme

$$H = H_0 + W \tag{A-3}$$

où H_0 est donné par (A-1) et où W représente l'ensemble des termes négligés jusqu'ici. Comme W est très petit devant H_0, il est possible de calculer ses effets par la théorie des perturbations exposée au Chapitre XI. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le présent chapitre. Nous allons montrer que W fait apparaître une "structure fine" ainsi qu'une "structure hyperfine" dans les divers niveaux d'énergie calculés au Chapitre VII ; ces structures sont d'ailleurs mesurables expérimentalement avec une très grande précision (la structure hyperfine de l'état fondamental $1s$ de l'atome d'hydrogène est actuellement connue avec douze chiffres significatifs ; le rapport entre les fréquences de certaines transitions atomiques a récemment été mesuré avec 18 chiffres significatifs !). Nous aborderons également dans ce chapitre et ses compléments l'étude de l'influence d'un champ extérieur statique, magnétique ou électrique, sur les divers niveaux de l'atome d'hydrogène (effet Zeeman – effet Stark).

Le but de ce chapitre est en fait double. Il s'agit, d'une part, d'illustrer sur un cas concret et réaliste la théorie générale des perturbations stationnaires développée au chapitre précédent ; l'étude ainsi présentée, qui porte sur l'un des systèmes les plus fondamentaux de la physique (atome d'hydrogène), permet d'autre part de dégager un certain nombre de notions de base de physique atomique. C'est ainsi par exemple que le § B est consacré à une discussion approfondie de diverses corrections relativistes et magnétiques intervenant au sein d'un atome. À cet égard, ce chapitre peut être considéré comme un complément important, non indispensable pour la lecture des deux derniers chapitres, et constituant surtout une ouverture vers la physique atomique.

B. Termes supplémentaires dans l'hamiltonien

Le premier problème à résoudre consiste évidemment à trouver l'expression de W.

B-1. Hamiltonien de structure fine

B-1-a. L'équation de Dirac dans le domaine faiblement relativiste

Nous avons déjà mentionné au Chapitre IX que le spin apparaît de façon naturelle lorsqu'on essaie d'établir pour l'électron une équation satisfaisant à la fois aux postulats de la relativité restreinte et à ceux de la mécanique quantique. Une telle équation existe : c'est *l'équation de Dirac*, qui a permis de rendre compte de nombreux phénomènes (spin de l'électron, structure fine de l'hydrogène, etc.) et de prévoir l'existence du positron.

La façon la plus rigoureuse d'obtenir l'expression de l'ensemble des corrections relativistes [figurant dans le terme W de (A-3)] consiste donc à écrire l'équation de Dirac pour un électron plongé dans le potentiel $V(r)$ créé par le proton (que l'on considère comme infiniment lourd et immobile à l'origine des coordonnées), puis à chercher la forme limite que prend cette équation lorsque le système est faiblement relativiste (ce qui est le cas, comme nous l'avons déjà signalé, pour l'atome d'hydrogène). On constate alors que la description de l'état de l'électron nécessite la donnée d'un spineur à deux composantes (*cf.* Chap. IX, § C-1) ; les opérateurs de spin S_x, S_y, S_z, introduits au Chapitre IX apparaissent de façon naturelle ; on obtient enfin pour l'hamiltonien H une expression telle que (A-3), où W apparaît sous forme d'un développement en puissances de v/c, entièrement calculable.

Il n'est évidemment pas question ici d'étudier l'équation de Dirac, ni d'établir la forme qu'elle prend dans le domaine faiblement relativiste. Nous nous contenterons de donner les premiers termes du développement de W en puissances de v/c et de les interpréter physiquement :

$$H = \underbrace{m_e c^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(R)}_{H_0} \underbrace{- \frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3c^2}}_{W_{mv}} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}V(R)}{\mathrm{d}R}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}_{W_{SO}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\Delta V(R)}_{W_D} + ... \qquad \text{(B-1)}$$

On reconnaît dans (B-1) l'énergie au repos $m_e c^2$ de l'électron (premier terme) et l'hamiltonien non relativiste H_0 (deuxième et troisième termes) [1] ; les termes suivants sont appelés termes de structure fine.

1. L'expression (B-1) a été obtenue en supposant le proton infiniment lourd ; c'est pourquoi apparaît la masse m_e de l'électron et non, comme dans (A-1), la masse réduite μ de l'atome. Pour ce qui est de H_0, on tient compte de l'effet d'entraînement du proton en remplaçant m_e par μ. Par contre, nous négligerons cet effet dans les termes suivants de H qui sont déjà des corrections ; il serait d'ailleurs difficile à évaluer car la description relativiste d'un système de deux particules en interaction pose des problèmes sérieux [signalons notamment qu'il n'est pas suffisant de remplacer m_e par μ dans les derniers termes de (B-1)].

Remarque:

Signalons qu'il est possible de résoudre exactement l'équation de Dirac pour un électron plongé dans un potentiel coulombien ; on trouve ainsi les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, sans qu'il soit nécessaire de faire un développement limité en puissance de v/c des états propres et valeurs propres de H. Le point de vue "perturbatif" que nous adoptons ici est cependant très utile pour dégager la forme et la signification physique des diverses interactions existant au sein d'un atome, ce qui permet ensuite une généralisation au cas des atomes à plusieurs électrons (pour lesquels on ne sait pas écrire l'équivalent de l'équation de Dirac).

B-1-b. Interpretation physique des différents termes de l'hamiltonien de structure fine

α. *Variation de la masse avec la vitesse (terme W_{mv})*

(i) Origine physique

L'origine physique du terme W_{mv} est très simple. Partons de l'expression relativiste de l'énergie d'une particule classique de masse au repos m_e et d'impulsion $\mathbf{p}$:

$$E = c\sqrt{\mathbf{p}^2 + m_e^2c^2} \tag{B-2}$$

et effectuons un développement limité de E en puissance de $|\mathbf{p}|/m_ec$. On obtient :

$$E = m_ec^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3c^2} + ... \tag{B-3}$$

En plus de l'énergie au repos (m_ec^2) et de l'énergie cinétique non relativiste ($\mathbf{p}^2/2m_e$), on retrouve ainsi le terme $-\mathbf{p}^4/8m_e^3c^2$ qui figure dans (B-1). Ce terme représente donc la première correction à l'énergie, due à la variation relativiste de la masse avec la vitesse.

(ii) Ordre de grandeur

Pour évaluer l'importance de cette correction, calculons l'ordre de grandeur du rapport W_{mv}/H_0 :

$$\frac{W_{mv}}{H_0} \simeq \frac{\dfrac{\mathbf{p}^4}{8m_e^3c^2}}{\dfrac{\mathbf{p}^2}{2m_e}} = \frac{\mathbf{p}^2}{4m_e^2c^2} = \frac{1}{4}\left(\frac{v}{c}\right)^2 \simeq \alpha^2 \simeq \left(\frac{1}{137}\right)^2 \tag{B-4}$$

puisque nous avons déjà mentionné que, pour l'atome d'hydrogène, $v/c \simeq \alpha$. Comme $H_0 \simeq 10$ eV, on en déduit que $W_{mv} \simeq 10^{-3}$ eV.

β. *Couplage spin-orbite (terme W_{SO})*

(i) Origine physique

L'électron se déplace à la vitesse $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m_e$ dans le champ électrostatique $\mathbf{E}$ créé par le proton. La relativité restreinte indique qu'il apparaît alors, dans le référentiel propre de l'électron, un champ magnétique $\mathbf{B}'$ donné (au premier ordre en v/c) par :

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c^2}\,\mathbf{v} \times \mathbf{E} \tag{B-5}$$

Comme l'électron possède un moment magnétique intrinsèque $\mathbf{M}_S = q\mathbf{S}/m_e$, il interagit avec ce champ $\mathbf{B}'$; l'énergie d'interaction correspondante s'écrit :

$$W' = -\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{B}' \tag{B-6}$$

Explicitons davantage W'. Le champ électrostatique $\mathbf{E}$ qui figure dans (B-5) est égal à $-\frac{1}{q}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\frac{\mathbf{r}}{r}$, où $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ est l'énergie électrostatique de l'électron. On en déduit que :

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{qc^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\frac{\mathbf{p}}{m_e} \times \mathbf{r} \tag{B-7}$$

Dans l'opérateur quantique correspondant apparaît :

$$\mathbf{P} \times \mathbf{R} = -\mathbf{L} \tag{B-8}$$

Il vient finalement :

$$W' = \frac{1}{m_e^2 c^2}\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}V(R)}{\mathrm{d}R}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \frac{e^2}{m_e^2 c^2}\frac{1}{R^3}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{B-9}$$

On retrouve ainsi, au facteur 1/2 près [2], le terme spin-orbite W_{SO} qui figure dans (B-1). Ce terme représente donc physiquement l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique “vu” par l'électron du fait de son mouvement dans le champ électrostatique du proton.

(ii) Ordre de grandeur

Comme $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ sont de l'ordre de $\hbar$, on a :

$$W_{SO} \simeq \frac{e^2}{m_e^2 c^2}\frac{\hbar^2}{R^3} \tag{B-10}$$

Comparons W_{SO} à H_0 qui est de l'ordre de e^2/R :

$$\frac{W_{SO}}{H_0} \simeq \frac{\dfrac{e^2\hbar^2}{m_e^2 c^2 R^3}}{\dfrac{e^2}{R}} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 R^2} \tag{B-11}$$

R est de l'ordre du rayon de Bohr $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$. Par suite :

$$\frac{W_{SO}}{H_0} \simeq \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2 \tag{B-12}$$

γ. *Terme de Darwin W_D*

(i) Origine physique

2. On peut montrer que ce facteur 1/2 est dû au fait que le mouvement de l'électron autour du proton n'est pas rectiligne et uniforme. Ceci entraîne une rotation du spin de l'électron par rapport au référentiel du laboratoire [précession de Thomas, voir Jackson (7.5) section 11-8, Omnès (16.13) Chap. 4 § 2, ou Bacry (10.31) Chap. 7 § 5-d].

Dans l'équation de Dirac, l'interaction entre l'électron et le champ coulombien du noyau est "locale" ; le champ intervient par sa valeur au point $\mathbf{r}$ où se trouve l'électron. Cependant, l'approximation non relativiste (développement en puissances de v/c) conduit, pour le spineur à deux composantes décrivant l'état de l'électron, à une équation où l'interaction entre l'électron et le champ est devenue non locale : l'électron est alors sensible à l'ensemble des valeurs prises par le champ dans un domaine centré au point $\mathbf{r}$ et dont l'extension est de l'ordre de la longueur d'onde de Compton $\hbar/m_e c$ de l'électron. C'est là l'origine de la correction représentée par le terme de Darwin.

Pour le comprendre de façon plus précise, supposons que l'énergie potentielle de l'électron, au lieu d'être égale à $V(\mathbf{r})$, soit donnée par une expression de la forme :

$$\int \mathrm{d}^3\rho\, f(\boldsymbol{\rho})\, V(\mathbf{r}+\boldsymbol{\rho}) \qquad \text{(B-13)}$$

où $f(\boldsymbol{\rho})$ est une fonction dont l'intégrale vaut 1, qui ne dépend que de $|\boldsymbol{\rho}|$, et ne prend de valeurs appréciables que dans un volume de l'ordre de $(\hbar/m_e c)^3$ centré en $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{0}$.

Si l'on néglige les variations de $V(\mathbf{r})$ sur une distance de l'ordre de $\hbar/m_e c$, on peut dans (B-13) remplacer $V(\mathbf{r}+\boldsymbol{\rho})$ par $V(\mathbf{r})$ et sortir $V(\mathbf{r})$ de l'intégrale, qui vaut alors 1 ; (B-13) se réduit dans ce cas à $V(\mathbf{r})$.

Une meilleure approximation consiste à remplacer, dans (B-13), $V(\mathbf{r}+\boldsymbol{\rho})$ par son développement de Taylor au voisinage de $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{0}$. Le terme d'ordre zéro donne $V(\mathbf{r})$; le terme d'ordre un s'annule à cause de la symétrie sphérique de $f(\boldsymbol{\rho})$; le terme d'ordre deux fait intervenir les dérivées secondes de l'énergie potentielle $V(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r}$ et des fonctions quadratiques des composantes de $\boldsymbol{\rho}$, pondérées par $f(\boldsymbol{\rho})$, et intégrées sur $\mathrm{d}^3\rho$, ce qui conduit à un résultat de l'ordre de

$$(\hbar/m_e c)^2 \Delta V(\mathbf{r})$$

On conçoit donc aisément que ce terme d'ordre deux soit le terme de Darwin.

(ii) Ordre de grandeur

En remplaçant $V(R)$ par $-e^2/R$, on peut écrire le terme de Darwin sous la forme :

$$-e^2 \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\, \Delta\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{\pi e^2\hbar^2}{2m_e^2c^2}\, \delta(\mathbf{R}) \qquad \text{(B-14)}$$

(on a utilisé l'expression du laplacien de $1/R$ donnée par la relation (61) de l'Appendice II).

Lorsqu'on prend la valeur moyenne de (B-14) dans un état atomique, on trouve une contribution égale à :

$$\frac{\pi e^2\hbar^2}{2m_e^2c^2}\, |\psi(\mathbf{0})|^2$$

où $\psi(\mathbf{0})$ est la valeur de la fonction d'onde à l'origine. Le terme de Darwin n'affecte donc que les électrons s qui sont les seuls pour lesquels $\psi(\mathbf{0}) \neq 0$ (*cf.* Chap. VII, § C-4-c). L'ordre de grandeur de $|\psi(\mathbf{0})|^2$ s'obtient en écrivant que l'intégrale du carré du module de la fonction d'onde sur un volume de l'ordre de a_0^3 (a_0 étant le rayon de Bohr) est égale à 1 ; il vient ainsi :

$$|\psi(\mathbf{0})|^2 \simeq \frac{1}{a_0^3} = \frac{m_e^3 e^6}{\hbar^6} \qquad \text{(B-15)}$$

ce qui donne l'ordre de grandeur du terme de Darwin :

$$W_D \simeq \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \left|\psi(\mathbf{0})\right|^2 \simeq m_e c^2 \frac{e^8}{\hbar^4 c^4} = m_e c^2 \alpha^4 \tag{B-16}$$

Comme $H_0 \simeq m_e c^2 \alpha^2$, on voit cette fois encore que :

$$\frac{W_D}{H_0} \simeq \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2 \tag{B-17}$$

Ainsi tous les termes de structure fine sont environ 10^4 fois plus petits que l'hamiltonien non relativiste du Chapitre VII.

B-2. Interactions magnétiques liées au spin du proton : hamiltonien hyperfin

B-2-a. Spin et moment magnétique du proton

Jusqu'ici nous avons considéré le proton comme un point matériel de masse M_p, de charge $q_p = -q$. En fait le proton est, comme l'électron, une particule de spin 1/2. Nous désignerons par $\mathbf{I}$ l'observable de spin correspondante.

Au spin $\mathbf{I}$ du proton est associé un moment magnétique $\mathbf{M}_I$. Cependant, le rapport gyromagnétique est différent de celui de l'électron :

$$\mathbf{M}_I = g_p \mu_n \, \mathbf{I}/\hbar \tag{B-18}$$

où μ_n est le *magnéton de Bohr nucléaire* :

$$\mu_n = \frac{q_p \hbar}{2M_p} \tag{B-19}$$

et le facteur g_p vaut pour le proton $g_p \simeq 5{,}585$. Par suite de la présence de M_p (masse du proton) au dénominateur de (B-19), μ_n est près de 2 000 fois plus petit que le magnéton de Bohr μ_B (rappelons que $\mu_B = q\hbar/2m_e$). Bien que les moments cinétiques du proton et de l'électron soient les mêmes, le magnétisme nucléaire est, par suite de la différence de masse, beaucoup moins important que le magnétisme électronique. Les interactions magnétiques auxquelles donne naissance le spin du proton $\mathbf{I}$ sont donc très faibles.

B-2-b. L'hamiltonien hyperfin magnétique W_{hf}

L'électron se déplace donc, non seulement dans le champ électrostatique du proton, mais également dans le champ magnétique créé par $\mathbf{M}_I$. Lorsqu'on introduit le potentiel vecteur correspondant dans l'équation de Schrödinger[3], on trouve qu'il faut ajouter à l'hamiltonien (B-1) une série de termes supplémentaires dont l'expression est (*cf.* Complément $\mathrm{A_{XII}}$) :

$$\begin{aligned} W_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \bigg\{ &\frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I + \frac{1}{R^3} \left[3(\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{n})(\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \right] \\ &+ \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \, \delta(\mathbf{R}) \bigg\} \end{aligned} \tag{B-20}$$

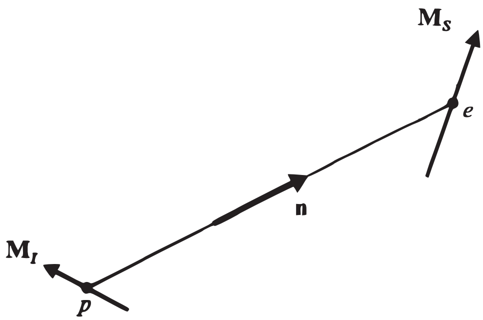


FIGURE *1 – Disposition relative des moments magnétiques* $\mathbf{M}_I$ *et* $\mathbf{M}_S$ *du proton et de l'électron ;* **n** *est le vecteur unitaire de la droite qui joint les deux particules.*

$\mathbf{M}_S$ est le moment magnétique de spin de l'électron, **n** le vecteur unitaire de la droite qui joint le proton à l'électron (Fig. 1).

Nous allons voir que W_{hf} introduit des déplacements énergétiques petits devant ceux créés par W_f ; c'est pourquoi W_{hf} est appelé "hamiltonien de structure hyperfine".

B-2-c. Interprétation physique des différents terme de W_{hf}

Le premier terme de W_{hf} représente l'interaction du moment magnétique nucléaire $\mathbf{M}_I$ avec le champ magnétique $(\mu_0/4\pi)q\mathbf{L}/m_e r^3$ créé au niveau du proton par la rotation de la charge électronique.

Le deuxième terme représente l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques électronique et nucléaire : interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique créé par $\mathbf{M}_I$ (*cf.* Complément B_{XI}), ou vice versa.

Enfin, le dernier terme, appelé encore "terme de contact" de Fermi, provient de la singularité en $r = 0$ du champ créé par le moment magnétique du proton. En réalité, le proton n'est pas ponctuel. On peut montrer (*cf.* Complément A_{XII}) que le champ magnétique régnant à l'intérieur du proton n'a pas la même forme que celui créé à l'extérieur par $\mathbf{M}_I$ (et qui intervient dans l'interaction dipôle-dipôle). Le terme de contact décrit l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique existant à l'intérieur du proton (la fonction "delta" exprime bien que ce terme de contact n'existe, comme son nom l'indique, que lorsque les fonctions d'onde de l'électron et du proton se recouvrent).

B-2-d. Ordre de grandeur

On vérifie aisément que l'ordre de grandeur des deux premiers termes de W_{hf} est :

$$\frac{q^2\hbar^2}{m_e M_p R^3}\frac{\mu_0}{4\pi} = \frac{e^2\hbar^2}{m_e M_p c^2}\frac{1}{R^3} \tag{B-21}$$

En utilisant (B-10), on voit que ces termes sont environ 2 000 fois plus petits que W_{SO}.

3. Comme les interactions hyperfines sont des termes correctifs très faibles, on peut se contenter de les déduire de l'équation non relativiste de Schrödinger.

Quant au dernier terme de (B-20), il est également 2 000 fois plus petit que le terme de Darwin, qui contient lui aussi une fonction $\delta(\mathbf{R})$.

C. Structure fine du niveau $n = 2$

C-1. Position du problème

C-1-a. Dégénérescence du niveau $n = 2$

Nous avons vu au Chapitre VII que l'énergie de l'atome d'hydrogène ne dépend que du nombre quantique n : les états $2s$ ($n = 2$, $l = 0$) et $2p$ ($n = 2$, $l = 1$) ont donc même énergie, égale à :

$$-\frac{E_I}{4} = -\frac{1}{8}\mu c^2\alpha^2$$

Si l'on ne tient pas compte des spins, la sous-couche $2s$ est constituée d'un seul état, et la sous-couche $2p$ de trois états distincts : ceux-ci diffèrent par la valeur propre $m_L\hbar$ de la composante L_z du moment cinétique orbital $\mathbf{L}(m_L = 1,\, 0, -1)$. Par suite de l'existence des spins de l'électron et du proton, la dégénérescence du niveau $n = 2$ est plus élevée que celle calculée au Chapitre VII. Les composantes S_z et I_z des deux spins peuvent prendre chacune deux valeurs $m_S = \pm 1/2$, $m_I = \pm 1/2$. Une base orthonormée possible dans la multiplicité $n = 2$ est donc donnée pas les kets :

$$\left\{\left|n = 2\ ;\ l = 0\ ;\ m_L = 0\ ;\ m_S = \pm\frac{1}{2}\ ;\ m_I = \pm\frac{1}{2}\right\rangle\right\} \tag{C-1}$$

(sous-couche $2s$ de dimension 4) et :

$$\left\{\left|n = 2\ ;\ l = 1\ ;\ m_L = -1, 0, +1\ ;\ m_S = \pm\frac{1}{2}\ ;\ m_I = \pm\frac{1}{2}\right\rangle\right\} \tag{C-2}$$

(sous-couche $2p$ de dimension 12).

La couche $n = 2$ a donc une dégénérescence totale égale à 16.

D'après les résultats du Chapitre XI (§ C), il est nécessaire, pour calculer l'effet d'une perturbation W sur la multiplicité $n = 2$, de diagonaliser la matrice 16×16 représentant la restriction de W à l'intérieur de cette multiplicité. Les valeurs propres de cette matrice seront les corrections d'ordre un en W à l'énergie, les états propres correspondants étant les états propres de l'hamiltonien à l'ordre zéro en W.

C-1-b. Hamiltonien de perturbation

Nous supposerons dans tout ce paragraphe qu'aucun champ extérieur n'est appliqué à l'atome. La différence W entre l'hamiltonien exact H et l'hamiltonien H_0 du Chapitre VII (§ C) comporte des termes de structure fine, indiqués au § B-1 ci-dessus :

$$W_f = W_{mv} + W_{SO} + W_D \tag{C-3}$$

et des termes de structure hyperfine W_{hf} introduits au § B-2. On a donc :

$$W = W_f + W_{hf} \tag{C-4}$$

Comme W_f est près de 2 000 fois plus grand que W_{hf} (*cf.* § B-2-d), il faut évidemment commencer par étudier l'effet de W_f, avant celui de W_{hf}, sur la multiplicité $n = 2$. Nous verrons que la dégénérescence $n = 16$ de cette multiplicité est partiellement levée par W_f. La structure qui apparaît ainsi est appelée "structure fine".

W_{hf} peut ensuite lever éventuellement la dégénérescence résiduelle des niveaux de structure fine et faire apparaître une "structure hyperfine" à l'intérieur de chacun de ces niveaux.

Nous nous limiterons dans ce § C à l'étude de la structure fine du niveau $n = 2$. Les calculs se généraliseraient aisément aux autres niveaux.

C-2. Matrice représentant l'hamiltonien de structure fine W_f à l'intérieur de la multiplicité $n = 2$

C-2-a. Propriétés générales

Les propriétés de W_f permettent, comme nous allons le voir, de montrer que la matrice 16×16 qui le représente dans la multiplicité $n = 2$ se décompose en une série de sous-matrices carrées de dimension inférieure. Ceci simplifiera considérablement la recherche des valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice.

α. W_f n'agit pas sur les variables de spin du proton

On voit sur (B-1) que les termes de structure fine ne dépendent pas de **I**. II s'ensuit que l'on peut oublier le spin du proton pour l'étude de la structure fine (quitte à multiplier ensuite par 2 tous les degrés de dégénérescence obtenus). La dimension de la matrice à diagonaliser passe donc de 16 à 8.

β. W_f ne connecte pas les sous-couches $2s$ et $2p$

Démontrons tout d'abord que $\mathbf{L}^2$ commute avec W_f : $\mathbf{L}^2$ commute en effet avec les diverses composantes de **L**, avec R ($\mathbf{L}^2$ n'agit que sur les variables angulaires), avec $\mathbf{P}^2$ [*cf.* formule (A-16) du Chapitre VII], avec **S** ($\mathbf{L}^2$ n'agit pas sur les variables de spin) ; $\mathbf{L}^2$ commute donc avec W_{mv} (qui est proportionnel à $\mathbf{P}^4$), avec W_{SO} (qui ne dépend que de R, **L**, **S**), et avec W_D (qui ne dépend que de R).

Les états $2s$ et $2p$ sont états propres de $\mathbf{L}^2$ avec des valeurs propres différentes (0 et $2\hbar^2$) ; donc W_f, qui commute avec $\mathbf{L}^2$, n'a pas d'élément de matrice entre un état $2s$ et un état $2p$. La matrice 8×8 représentant W_f à l'intérieur de la multiplicité $n = 2$ se décompose par suite en une matrice 2×2 relative à l'état $2s$ et une matrice 6×6 relative à l'état $2p$:

$$
\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{cc} 2s & \quad 2p \end{array} \\
(W_f)_{n=2} \; = \begin{array}{c} 2s \\ \\ 2p \end{array} &
\left(\begin{array}{c|c}
\begin{array}{cc} \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot \end{array} & 0 \\
\hline
0 & \begin{array}{cccccc}
\cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\
\cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\
\cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\
\cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\
\cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot \\
\cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot
\end{array}
\end{array}\right)
\end{array}
$$

(les pointillés indiquent les positions où peuvent se trouver des éléments de matrice non nuls).

Remarque:

La propriété précédente peut également être considérée comme une conséquence du fait que W_f est pair : dans une réflexion d'espace, $\mathbf{R}$ est changé en $-\mathbf{R}$ ($R = |\mathbf{R}|$ restant inchangé), $\mathbf{P}$ en $-\mathbf{P}$, $\mathbf{L}$ en $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ en $\mathbf{S}$; on vérifie alors aisément que W_f reste invariant. W_f n'a donc pas d'éléments de matrice entre les états $2s$ et $2p$ qui sont de parités opposées (*cf.* Complément $\mathrm{F_{II}}$).

C-2-b. Matrice représentant W_f dans la sous-couche $2s$

La dimension 2 du sous-espace $2s$ provient des deux valeurs possibles $m_s = \pm 1/2$ de S_z (puisqu'on oublie I_z pour le moment).

W_{mv} et W_D ne dépendent pas de $\mathbf{S}$. Les matrices qui représentent ces deux opérateurs dans le sous-espace $2s$ sont donc des multiples de la matrice unité, avec des coefficients de proportionnalité respectivement égaux aux éléments de matrice purement orbitaux :

$$\left\langle n = 2\ ;\ l = 0\ ;\ m_L = 0 \left| -\frac{\mathbf{P}^4}{8m_e^3c^2} \right| n = 2\ ;\ l = 0\ ;\ m_L = 0 \right\rangle$$

et :

$$\left\langle n = 2\ ;\ l = 0\ ;\ m_L = 0 \left| -\frac{\hbar^2}{8m_e^3c^2} q\,\Delta V(R) \right| n = 2\ ;\ l = 0\ ;\ m_L = 0 \right\rangle$$

Comme on connaît les fonctions propres de H_0, le calcul de ces éléments de matrice ne présente aucune difficulté de principe. On trouve (*cf.* Complément $\mathrm{B_{XII}}$) :

$$\langle W_{mv} \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-5}$$

$$\langle W_D \rangle_{2s} = -\frac{1}{16} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-6}$$

Enfin, le calcul des éléments de matrice de W_{SO} fait intervenir des éléments de matrice “angulaire” de la forme $\langle l = 0,\, m_L = 0 \mid L_{x,y,z} \mid l = 0, m_L = 0 \rangle$, qui sont nuls à cause de la valeur $l = 0$ du nombre quantique l. Donc :

$$\langle W_{SO} \rangle_{2s} = 0 \tag{C-7}$$

Au total, sous l'effet des termes de structure fine, la sous-couche $2s$ est déplacée en bloc d'une quantité égale à $-5m_e c^2 \alpha^4/128$ par rapport à la position calculée au Chapitre VII.

C-2-c. Matrice représentant W_f dans la sous-couche $2p$

α. *Termes W_{mv} et W_D*

Les termes W_{mv} et W_D commutent avec les diverses composantes de $\mathbf{L}$: en effet, $\mathbf{L}$ n'agit que sur les variables angulaires et commute avec R et $\mathbf{P}^2$ (qui ne dépend de ces variables que par l'intermédiaire de $\mathbf{L}^2$; *cf.* Chapitre VII) ; $\mathbf{L}$ commute

donc avec W_{mv} et W_D. Par suite, W_{mv} et W_D sont des opérateurs scalaires vis-à-vis des variables orbitales (*cf.* Complément B_{VI}, § 5-b). Comme W_{mv} et W_D n'agissent pas sur les variables de spin, il s'ensuit que les matrices représentant W_{mv} et W_D à l'intérieur du sous-espace $2p$ sont des multiples de la matrice unité. Le calcul du coefficient de proportionnalité est donné dans le Complément B_{XII} et conduit à :

$$\langle W_{mv} \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-8}$$

$$\langle W_D \rangle_{2p} = 0 \tag{C-9}$$

Le résultat (C-9) provient de ce que W_D est proportionnel à $\delta(\mathbf{R})$ et ne peut donc avoir de valeur moyenne non nulle que dans un état s (pour $l \geq 1$, la fonction d'onde est nulle à l'origine).

β. *Terme* W_{SO}

Il nous faut calculer les différents éléments de matrice :

$$\left\langle n = 2 \;;\; l = 1 \;;\; s = \frac{1}{2} \;;\; m'_L \;;\; m'_S \mid \xi(R) \, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \mid n = 2 \;;\; l = 1 \;;\; s = \frac{1}{2} \;;\; m_L \;;\; m_S \right\rangle \tag{C-10}$$

avec :

$$\xi(R) = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} \tag{C-11}$$

Si l'on passe en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, on peut séparer la partie radiale de l'élément de matrice (C-10) de ses parties angulaire et de spin, et obtenir ainsi le résultat :

$$\xi_{2p} \left\langle l = 1 \;;\; s = \frac{1}{2} \;;\; m'_L ; m'_S \mid \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \mid l = 1 \;;\; s = \frac{1}{2} \;;\; m_L \;;\; m_S \right\rangle \tag{C-12}$$

où ξ_{2p} est un nombre, égal à l'intégrale radiale :

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r^3} \left| R_{21}(r) \right|^2 r^2 \, \mathrm{d}r \tag{C-13}$$

Comme on connaît la fonction radiale $R_{21}(r)$ de l'état $2p$, on peut calculer ξ_{2p}. On trouve (*cf.* Complémen B_{XII}) :

$$\xi_{2p} = \frac{1}{48\hbar^2} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-14}$$

Les variables radiales ont donc disparu et, d'après (C-12), nous sommes ramenés à la diagonalisation de l'opérateur $\xi_{2p} \, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ qui n'agit plus que sur les variables angulaires et de spin.

Pour représenter l'opérateur $\xi_{2p} \, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ par une matrice, on peut choisir plusieurs bases différentes :

— tout d'abord, la base :

$$\left\{ \left| l = 1; s = \frac{1}{2}; m_L; m_S \right\rangle \right\} \tag{C-15}$$

que nous avons utilisée jusqu'à présent et qui est construite à partir d'états propres communs à $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, L_z, S_z ;

— ou encore, en introduisant le moment cinétique total :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{C-16}$$

la base :

$$\left\{ \left| l = 1; s = \frac{1}{2}; J; m_J \right\rangle \right\} \tag{C-17}$$

construite à partir d'états propres communs à $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$, J_z. D'après les résultats du Chapitre X, comme $l = 1$ et $s = 1/2$, J peut prendre deux valeurs : $J = 1{+}1/2 = 3/2$ et $J = 1 - 1/2 = 1/2$. On sait d'autre part passer d'une base à l'autre grâce aux coefficients de Clebsch-Gordan [formules (36) du Complément A_X].

Nous allons montrer maintenant que la deuxième base (C-17) est mieux adaptée que la première au problème qui nous intéresse ici : $\xi_{2p}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ est en effet diagonal dans la base (C-17). Pour le voir, élevons au carré les deux membres de (C-16) ; il vient ($\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ commutent) :

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{C-18}$$

ce qui donne :

$$\xi_{2p}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \frac{1}{2}\xi_{2p}\left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right) \tag{C-19}$$

Chacun des vecteurs de la base (C-17) est état propre de $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$; on a donc :

$$\xi_{2p}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\left| l = 1; s = \frac{1}{2}; J; m_J \right\rangle = \frac{1}{2}\xi_{2p}\hbar^2\left[J(J+1) - 2 - \frac{3}{4}\right]\left| l = 1; s = \frac{1}{2}; J; m_J \right\rangle \tag{C-20}$$

On voit sur (C-20) que les valeurs propres de $\xi_{2p}\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ ne dépendent que de J et non de m_J ; elles valent :

$$\frac{1}{2}\xi_{2p}\left[\frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right]\hbar^2 = -\xi_{2p}\,\hbar^2 = -\frac{1}{48}m_e c^2\alpha^4 \tag{C-21}$$

pour $J = 1/2$, et :

$$\frac{1}{2}\xi_{2p}\left[\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4}\right]\hbar^2 = +\frac{1}{2}\xi_{2p}\,\hbar^2 = \frac{1}{96}m_e c^2\alpha^4 \tag{C-22}$$

pour $J = 3/2$.

La dégénérescence d'ordre 6 du niveau $2p$ est donc partiellement levée par W_{SO} : on obtient un niveau correspondant à $J = 3/2$ dégénéré 4 fois, et un niveau correspondant à $J = 1/2$ dégénéré 2 fois. La dégénérescence d'ordre $2J{+}1$ de chaque niveau J est une dégénérescence essentielle liée à l'invariance de W_f par rotation.

Remarques:

(i) Dans le sous-espace $2s$ ($l = 0$, $s = 1/2$), J ne peut prendre qu'une seule valeur, $J = 0 + 1/2 = 1/2$.

(ii) Dans le sous-espace $2p$, W_{mv} et W_D sont représentés par des multiples de la matrice unité. Cette propriété demeure valable dans n'importe quelle base puisque la matrice unité est invariante dans un changement de base. Le choix de la base (C-17), imposé par le terme W_{SO}, est donc également adapté aux termes W_{mv} et W_D.

C-3. Résultats : structure fine du niveau $n = 2$

C-3-a. Notation spectroscopique

En plus des nombres quantiques n, l (et s), l'étude précédente a fait apparaître le nombre quantique J : la correction en énergie due au terme de couplage spin-orbite dépend de J.

Pour le niveau $2s$, $J = 1/2$; pour le niveau $2p$, $J = 1/2$ ou $J = 3/2$. On convient généralement de désigner le niveau associé à un jeu de valeurs, n, l, J en ajoutant un indice J au symbole qui représente la sous-couche (n, l) en notation spectroscopique (*cf.* Chap. VII, § C-4-b) :

$$n\, l_J \tag{C-23}$$

où l est la lettre s pour $l = 0$, p pour $l = 1$, d pour $l = 2$, f pour $l = 3$... Ainsi, le niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène donne naissance aux niveaux $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$.

C-3-b. Position des niveaux $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$

En regroupant les résultats du § 2 précédent, on peut maintenant calculer la position des niveaux $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ par rapport à l'énergie "non perturbée" du niveau $n = 2$ calculée au Chapitre VII et égale à $-\mu c^2\alpha^2/8$.

D'après les résultats du § 2.b, le niveau $2s_{1/2}$ est abaissé d'une quantité égale à :

$$-\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-24}$$

D'après les résultats du § 2.c, le niveau $2p_{1/2}$ est abaissé d'une quantité égale à :

$$\left(-\frac{7}{384} - \frac{1}{48}\right) m_e c^2 \alpha^4 = -\frac{5}{128} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-25}$$

On voit ainsi que les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ ont même énergie. Dans le cadre de la théorie présentée ici, cette dégénérescence doit être considérée comme *accidentelle*, par opposition à la dégénérescence essentielle $2J + 1$ de chaque niveau J.

Enfin, le niveau $2p_{3/2}$ est abaissé d'une quantité :

$$\left(-\frac{7}{384} + \frac{1}{96}\right) m_e c^2 \alpha^4 = -\frac{1}{128} m_e c^2 \alpha^4 \tag{C-26}$$

L'ensemble des résultats précédents est porté sur la Figure 2.

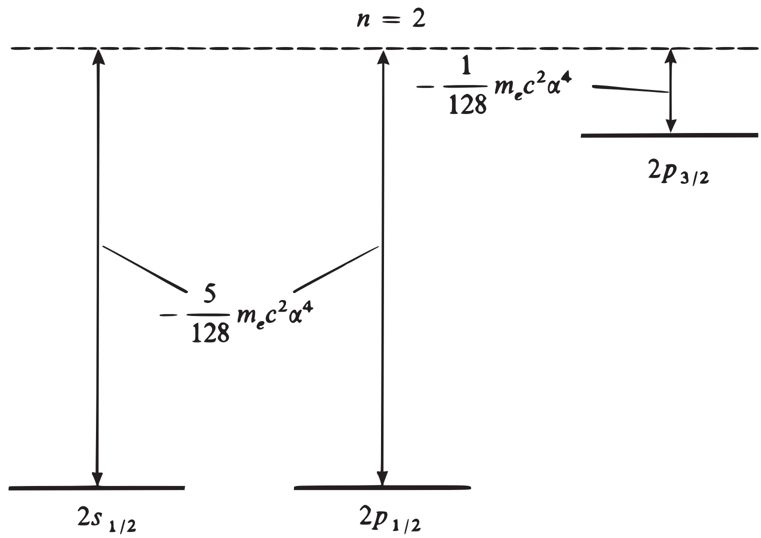


FIGURE 2 – *Structure fine du niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène. Sous l'effet de l'hamiltonien de structure fine W_f, le niveau $n = 2$ se scinde en trois niveaux de structure fine, notés $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$. On a indiqué la valeur algébrique des déplacements, calculés à l'ordre un en W_f : le déplacement est le même pour les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ (résultat qui demeure d'ailleurs valable à tous les ordres en W_f). Lorsqu'on tient compte du caractère quantique du champ électromagnétique, on trouve que la dégénérescence entre les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ est levée (déplacement de Lamb ; voir Figure 4 et remarque (iii) page 1255).*

Remarques:

(i) C'est uniquement le couplage spin-orbite qui est responsable de la séparation entre les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ puisque W_{mv} et W_D déplacent en bloc le niveau $2p$.

(ii) L'atome d'hydrogène peut passer de l'état $2p$ à l'état $1s$ en émettant un photon Lyman α ($\lambda = 1\,216$ Å). L'étude présentée dans ce chapitre montre que, par suite du couplage spin-orbite, la raie Lyman α comporte en fait deux raies voisines[4], $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ et $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$, séparées par un intervalle énergétique égal à

$$\frac{4}{128} m_e c^2 \alpha^4 = \frac{1}{32} m_e c^2 \alpha^4$$

Lorsqu'on les regarde avec une résolution suffisante, les raies du spectre de l'hydrogène présentent donc une "structure fine".

(iii) On constate sur la Figure 2 que les deux niveaux de même J ont même énergie. Ce résultat n'est pas seulement vrai au premier ordre en W_f : il

4. Dans l'état fondamental on a $l = 0$ et $s = 1/2$, de sorte que J ne peut prendre qu'une valeur $J = 1/2$; W_f ne lève donc pas la dégénérescence de l'état $1s$ et il n'y a qu'un niveau de structure fine, le niveau $1s_{1/2}$. Il s'agit là d'un cas particulier, puisque l'état fondamental est le seul pour lequel l est nécessairement nul ; c'est pourquoi nous avons choisi ici d'étudier le niveau excité $n = 2$.

demeure valable à tous les ordres. En effet, la résolution exacte de l'équation de Dirac donne pour l'énergie d'un niveau caractérisé par les nombres quantiques n, l, s, J, la valeur :

$$E_{n,J} = m_e c^2 \left[1 + \alpha^2 \left(n - J - \frac{1}{2} + \sqrt{(J+1/2)^2 - \alpha^2} \right)^{-2} \right]^{-1/2} \tag{C-27}$$

On constate bien que l'énergie ne dépend que de n et J, et non de l.

Si l'on fait un développement limité de la formule (C-27) en puissances de α, on obtient :

$$E_{n,J} = m_e c^2 - \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2} - \frac{m_e c^2}{2n^4} \left(\frac{n}{J+1/2)} - \frac{3}{4} \right) \alpha^4 + ... \tag{C-28}$$

Le premier terme est l'énergie au repos de l'électron ; le deuxième découle de la théorie du Chapitre VII ; le troisième donne la correction au premier ordre en W_f calculée dans le présent chapitre.

(*iv*) Même en l'absence de tout champ extérieur et de tout photon incident, on doit considérer qu'il existe dans l'espace un champ électromagnétique fluctuant (*cf.* Complément K_V, § 3-d-δ). Ce phénomène est lié au caractère quantique du champ électromagnétique dont nous n'avons pas tenu compte ici. Le couplage de l'atome avec ces fluctuations du champ électromagnétique a pour effet de lever la dégénérescence entre les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$: le niveau $2s_{1/2}$ est élevé par rapport au niveau $2p_{1/2}$ d'une quantité que l'on appelle le "déplacement de Lamb" et qui est de l'ordre de 1060 MHz (Fig. 4, page 1261).

L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène, qui a été découvert en 1949, a fait l'objet de très nombreux travaux ; elle est à l'origine du développement de l'électrodynamique quantique moderne.

D. Structure hyperfine du niveau $n = 1$

Il semblerait logique d'étudier maintenant l'effet de W_{hf} à l'intérieur des niveaux de structure fine $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, afin de voir si les interactions liées au spin $\mathbf{I}$ du proton font apparaître une structure hyperfine dans chacun de ces niveaux. Cependant, comme W_f ne lève pas la dégénérescence du niveau fondamental $1s$, il est plus simple d'étudier l'effet de W_{hf} sur le niveau fondamental. Les résultats obtenus dans ce cas particulier se généralisent aisément aux niveaux $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$.

D-1. Position du problème

D-1-a. Dégénérescence du niveau $1s$

Pour le niveau $1s$, il n'y a pas de dégénérescence orbitale ($l = 0$). Par contre, les composantes S_z et I_z de $\mathbf{S}$ et $\mathbf{I}$ peuvent toujours prendre deux valeurs : $m_S = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 1/2$. La dégénérescence du niveau $1s$ est donc égale à 4, et une base possible dans cette multiplicité est formée par les vecteurs :

$$\left\{ \left| n = 1; l = 0; m_L = 0; m_S = \pm\frac{1}{2}; m_I = \pm\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \tag{D-1}$$

D-1-b. Le niveau $1s$ n'a pas de structure fine

Montrons que le terme W_f ne lève pas la dégénérescence du niveau $1s$.

Les termes W_{mv} et W_D n'agissent pas sur m_S et m_I et sont représentés, dans le sous-espace $1s$, par des multiples de la matrice unité. On trouve (*cf.* Complément $\mathrm{B_{XII}}$) :

$$\langle W_{mv} \rangle_{1s} = -\frac{5}{8} m_e c^2 \alpha^4 \tag{D-2}$$

$$\langle W_D \rangle_{1s} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^4 \tag{D-3}$$

Enfin, le calcul des éléments de matrice du terme W_{SO} fait intervenir des éléments de matrice "angulaires" $\langle l = 0, m_L = 0 \mid L_{x,y,z} \mid l = 0, m_L = 0 \rangle$ qui sont évidemment nuls ($l = 0$) ; donc :

$$\langle W_{SO} \rangle_{1s} = 0 \tag{D-4}$$

En conclusion, W_f ne fait que déplacer en bloc le niveau $1s$ d'une quantité égale à :

$$\left(-\frac{5}{8} + \frac{1}{2} \right) m_e c^2 \alpha^4 = -\frac{1}{8} m_e c^2 \alpha^4 \tag{D-5}$$

sans y faire apparaître de structure fine. Ce résultat est d'ailleurs prévisible : comme $l = 0$ et $s = 1/2$, J ne peut prendre qu'une seule valeur, $J = 1/2$, et le niveau $1s$ ne donne donc naissance qu'à un seul niveau de structure fine $2s_{1/2}$.

L'hamiltonien W_f ne faisant apparaître aucune structure dans le niveau $1s$, nous pouvons passer maintenant à l'étude de l'effet du terme W_{hf}. Pour cela, il nous faut d'abord calculer la matrice représentant W_{hf} dans la multiplicité $1s$.

D-2. Matrice représentant W_{hf} dans la multiplicité $1s$

D-2-a. Termes autres que le terme de contact

Les deux premiers termes de W_{hf} [formule (B-20)] donnent une contribution nulle.

Le calcul de la contribution du premier terme $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{q}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I$ conduit en effet à des éléments de matrice "angulaires" $\langle l = 0; m_L = 0 \mid \mathbf{L} \mid l = 0, m_L = 0 \rangle$ qui sont évidemment nuls ($l = 0$).

De même, on peut montrer (*cf.* Complément $\mathrm{B_{XI}}$, § 3) que les éléments de matrice du deuxième terme (interaction dipôle-dipôle) sont nuls par suite de la symétrie sphérique de l'état $1s$.

D-2-b. Terme de contact

Les éléments de matrice du dernier terme de (B-20), c'est-à-dire du terme de contact, sont de la forme :

$$\left\langle n = 1; l = 0; m_L = 0; m_S'; m_I' \left| -\frac{2\mu_0}{3} \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_I \; \delta(\mathbf{R}) \right| n = 1; l = 0; m_L = 0; m_S; m_I \right\rangle \tag{D-6}$$

Si l'on passe en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, on peut séparer les parties orbitales et de spin de cet élément de matrice, et le mettre ainsi sous la forme :

$$\mathcal{A}\,\langle m'_S; m'_I \mid \mathbf{I}\cdot\mathbf{S} \mid m_S; m_I\rangle \tag{D-7}$$

où $\mathcal{A}$ est un nombre donné par :

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \frac{q^2}{3\varepsilon_0 c^2}\frac{g_p}{m_e M_p}\,\langle n=1; l=0; m_L=0 \mid \delta(\mathbf{R}) \mid n=1; l=0; m_L=0\rangle \\ &= \frac{q^2}{3\varepsilon_0 c^2}\frac{g_p}{m_e M_p}\frac{1}{4\pi}\,|R_{10}(0)|^2 \\ &= \frac{4}{3} g_p \frac{m_e}{M_p} m_e c^2 \alpha^4 \left(1+\frac{m_e}{M_p}\right)^{-3}\frac{1}{\hbar^2}\end{aligned} \tag{D-8}$$

On a utilisé les expressions reliant $\mathbf{M}_S$ et $\mathbf{M}_I$ à $\mathbf{S}$ et $\mathbf{I}$ [*cf.* B-18], de même que l'expression de la fonction radiale $R_{10}(r)$, donnée dans le § C-4-c du Chapitre VII [5].

Les variables orbitales ont donc complètement disparu, et nous sommes ramenés à un problème de deux spins 1/2, $\mathbf{I}$ et $\mathbf{S}$, couplés par une interaction de la forme :

$$\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} \tag{D-9}$$

où $\mathcal{A}$ est une constante.

D-2-c. Etats propres et valeurs propres du terme de contact

Pour représenter l'opérateur $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$, nous n'avons considéré jusqu'à présent que la base :

$$\left\{\left| s=\frac{1}{2}; I=\frac{1}{2}; m_S; m_I\right\rangle\right\} \tag{D-10}$$

formée par les vecteurs propres communs à $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{I}^2$, S_z, I_z. On peut également, en introduisant le moment cinétique total [6] :

$$\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I} \tag{D-11}$$

utiliser la base :

$$\left\{\left| s=\frac{1}{2}; I=\frac{1}{2}; F; m_F\right\rangle\right\} \tag{D-12}$$

formée par les états propres communs à $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{I}^2$, $\mathbf{F}^2$, F_z. Comme $s = I = 1/2$, F ne peut prendre que les deux valeurs $F = 0$ et $F = 1$. On peut d'autre part passer aisément d'une base à l'autre au moyen des formules (B-22) et (B-23) du Chapitre X.

5. Le facteur $(1 + m_e/M_p)^{-3}$ dans (D-8) provient du fait que c'est la masse réduite μ qui intervient dans $R_{10}(0)$; il se trouve que, pour le terme de contact, il est correct de tenir compte de l'effet d'entraînement du noyau de cette manière.

6. Le moment cinétique total est en fait $\mathbf{F} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{I}$, c'est-à-dire $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$. Cependant, pour l'état fondamental, le moment orbital est nul, de sorte que $\mathbf{F}$ se réduit à (D-11).

La base $\{|F, m_F\rangle\}$ est mieux adaptée que la base $\{|m_S, m_I\rangle\}$ à l'étude de l'opérateur $\mathcal{A}\,\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, car cet opérateur est représenté dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$ par une matrice diagonale (nous omettons, pour simplifier, d'écrire $s = 1/2$ et $I = 1/2$). En effet, il vient, à partir de (D-11) :

$$\mathcal{A}\,\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \frac{\mathcal{A}}{2}\left(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{S}^2\right) \qquad \text{(D-13)}$$

Il s'ensuit que les états $|F, m_F\rangle$ sont états propres de $\mathcal{A}\,\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$:

$$\mathcal{A}\,\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}|F, m_F\rangle = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\left[F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)\right]|F, m_F\rangle \qquad \text{(D-14)}$$

On voit sur (D-14) que les valeurs propres ne dépendent que de F et non de m_F. Elles valent :

$$\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\left[2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \qquad \text{(D-15)}$$

pour $F = 1$, et :

$$\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\left[0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = -\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} \qquad \text{(D-16)}$$

pour $F = 0$.

La dégénérescence d'ordre 4 du niveau $1s$ est donc partiellement levée par W_{hf} : on obtient un niveau $F = 1$ dégénéré trois fois, et un niveau $F = 0$, non dégénéré. La dégénérescence $2F + 1$ du niveau $F = 1$ est essentielle et liée à l'invariance de W_{hf} par rotation du système total.

D-3. Structure hyperfine du niveau $1s$

D-3-a. Position des niveaux

Sous l'effet de W_f, l'énergie du niveau $1s$ est abaissée d'une quantité $m_e c^2 \alpha^4/8$ par rapport à la valeur $-\mu c^2 \alpha^2/2$ calculée au Chapitre VII ; W_{hf} scinde ensuite le niveau $1s_{1/2}$ en deux niveaux hyperfins séparés par une énergie $\mathcal{A}\hbar^2$ (Fig. 3). $\mathcal{A}\hbar^2$ est souvent appelée “structure hyperfine de l'état fondamental”.

Remarque:

On trouverait de même que W_{hf} décompose chacun des niveaux de structure fine $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ en une série de niveaux hyperfins, correspondant à toutes les valeurs de F séparées d'une unité et comprises entre $J + I$ et $|J - I|$. Pour les niveaux $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ on a $J = 1/2$; donc, F prend les deux valeurs $F = 1$ et $F = 0$. Pour le niveau $2p_{3/2}$, $J = 3/2$, et on a par suite $F = 2$ et $F = 1$ (*cf.* Fig. 4).

D-3-b. Importance de la structure hyperfine du niveau $1s$

La structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène est la grandeur physique qui est actuellement connue expérimentalement avec le plus

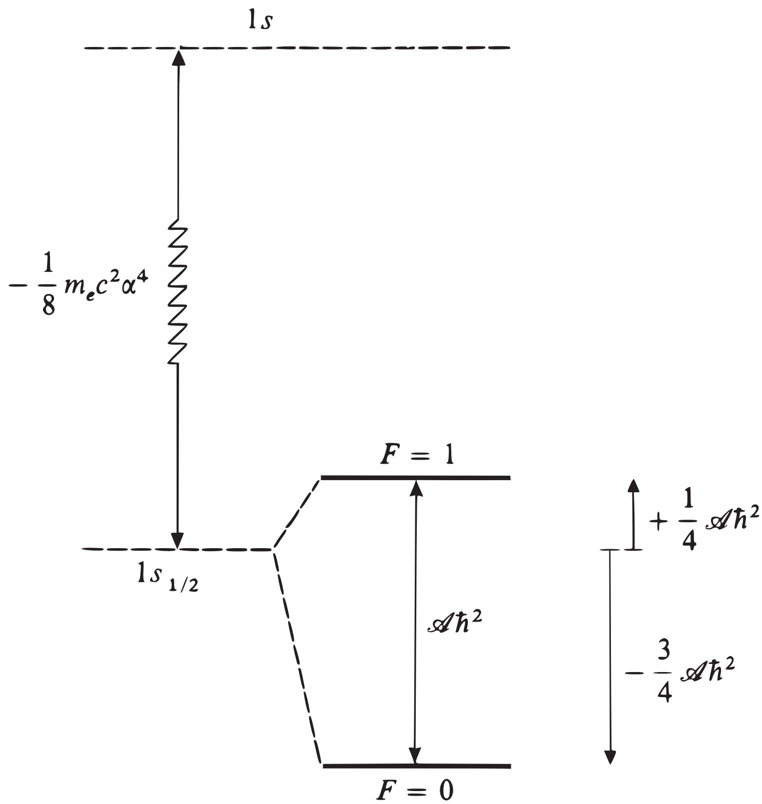


FIGURE 3 – *Structure hyperfine du niveau $n = 1$ de l'atome d'hydrogène. Sous l'effet de W_f, le niveau $n = 1$ subit un déplacement global égal à $-m_ec^2\alpha^4/8$; J ne peut-prendre qu'une seule valeur, $J = 1/2$. Lorsqu'on tient compte du couplage hyperfin W_{hf}, le niveau $1s_{1/2}$ se scinde en deux niveaux hyperfins $F = 1$ et $F = 0$. La transition hyperfine $F = 1 \leftrightarrow F = 0$ (raie de longueur d'onde 21 cm étudiée en radioastronomie) a une fréquence connue expérimentalement avec douze chiffres significatifs (grâce à la réalisation du maser à hydrogène).*

grand nombre de chiffres significatifs. Elle vaut [7] :

$$\frac{\mathcal{A}\hbar}{2\pi} = 1\,420\,405\,751,767 \pm 0{,}001 \text{ Hz} \tag{D-17}$$

Une telle précision expérimentale a été rendue possible grâce à la réalisation, en 1963, du "maser à hydrogène". Le principe d'un tel appareil est très schématiquement le suivant : des atomes d'hydrogène, préalablement triés (au moyen d'une sélection magnétique de type Stern et Gerlach) de façon qu'ils se trouvent dans le niveau hyperfin supérieur $F = 1$, sont stockés dans une enceinte de verre (schéma

7. Les calculs présentés dans ce chapitre sont évidemment tout à fait insuffisants pour rendre compte de tous ces chiffres significatifs ! Les théories les plus avancées ne permettent d'ailleurs à l'heure actuelle d'expliquer que les cinq ou six premiers chiffres de (D-17).

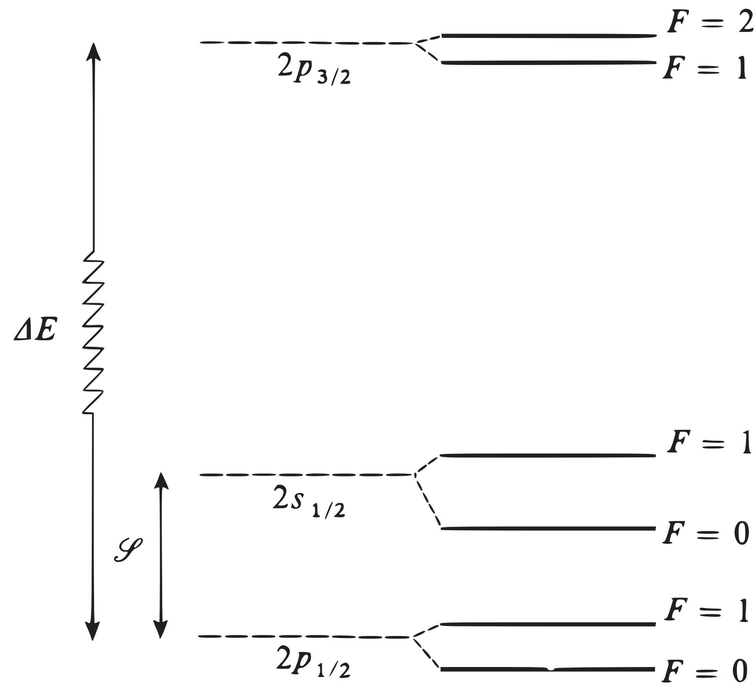


FIGURE *4* – *Structure hyperfine du niveau* $n = 2$ *de l'atome d'hydrogène. L'écart* $\mathscr{S}$ *entre les deux niveaux* $2s_{1/2}$ *et* $2p_{1/2}$ *est le déplacement de Lamb, environ dix fois plus petit que l'intervalle de structure fine* ΔE *qui sépare les deux niveaux* $2p_{1/2}$ *et* $2p_{3/2}$ *(*$\mathscr{S} \simeq 1\,057{,}8$ *MHz;* $\Delta E \simeq 10\,969{,}1$ *MHz). Lorsqu'on tient compte du couplage hyperfin* W_{hf}*, chaque niveau se scinde en deux sous-niveaux hyperfins (la valeur correspondante du nombre quantique* F *est indiquée sur la partie droite de la figure). Les écarts hyperfins valent 23,7 MHz pour le niveau* $2p_{3/2}$*, 177,56 MHz pour le niveau* $2s_{1/2}$*, 59,19 MHz pour le niveau* $2p_{1/2}$ *(pour plus de clarté, la figure ne respecte pas l'échelle).*

voisin de celui représenté sur la Figure 6 du Complément F_{IV}. On obtient ainsi un milieu amplificateur pour la fréquence hyperfine $[E(F = 1) - E(F = 0)]/h$. Si l'enceinte est placée dans une cavité accordée à la fréquence hyperfine et si les pertes de la cavité sont suffisamment faibles pour que le gain du milieu soit supérieur aux pertes, le système devient instable et peut osciller : on obtient un “oscillateur atomique” (maser). La fréquence de l'oscillateur est très stable et d'une très grande pureté spectrale ; sa mesure donne directement la valeur de l'écart hyperfin, exprimée en Hz.

Notons enfin que les atomes d'hydrogène qui se trouvent dans l'espace interstellaire sont détectés en radioastronomie grâce à la radiation qu'ils émettent spontanément en passant du niveau hyperfin $F = 1$ au niveau hyperfin $F = 0$ de l'état fondamental (cette transition correspond à une longueur d'onde de 21 cm). La plupart des renseignements que nous possédons sur les nuages d'hydrogène interstellaire proviennent de l'étude de cette raie à 21 cm.

E. Effet Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental $1s$

E-1. Position du problème

E-1-a. Hamiltonien Zeeman W_z

Nous supposons maintenant que l'atome est plongé dans un champ magnétique statique uniforme $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz. Ce champ interagit avec les divers moments magnétiques présents dans l'atome : moments magnétiques orbital et de spin de l'électron, $\mathbf{M}_L = \frac{q}{2m_e}\mathbf{L}$ et $\mathbf{M}_S = \frac{q}{m_e}\mathbf{S}$; moment magnétique du noyau, $\mathbf{M}_I = -\frac{qg_p}{2M_p}\mathbf{I}$ [*cf.* expression (B-18)].

L'hamiltonien Zeeman W_Z qui décrit l'énergie d'interaction de l'atome avec le champ $\mathbf{B}_0$ s'écrit donc :

$$\begin{aligned} W_Z &= -\mathbf{B}_0 \cdot (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S + \mathbf{M}_I) \\ &= \omega_0\,(L_z + 2S_z) + \omega_n I_z \end{aligned} \tag{E-1}$$

où ω_0 (pulsation de Larmor dans le champ $\mathbf{B}_0$) et ω_n sont définis par :

$$\begin{cases} \omega_0 = -\dfrac{q}{2m_e}B_0 & \text{(E-2)} \\ \omega_n = \dfrac{q}{2M_p}g_pB_0 & \text{(E-3)} \end{cases}$$

Comme $M_p \gg m_e$, on a bien sûr :

$$|\omega_0| \gg |\omega_n| \tag{E-4}$$

Remarque:

En toute rigueur, W_Z contient un autre terme, quadratique en B_0 (terme diamagnétique). Ce terme n'agit pas sur les variables de spin électronique et nucléaire et ne fait que déplacer en bloc le niveau $1s$, sans modifier son diagramme Zeeman que nous étudions plus loin. De plus, il est très petit devant (E-1). Rappelons qu'une étude détaillée de l'effet du terme diamagnétique est présentée dans le Complément D_{VII}.

E-1-b. Perturbation "vue" par le niveau $1s$

Dans ce § E, nous nous proposons d'étudier l'effet de W_Z sur le niveau fondamental $1s$ de l'atome d'hydrogène (le cas du niveau $n = 2$ est légèrement plus compliqué car, en champ magnétique nul, ce niveau possède à la fois une structure fine et hyperfine, alors que le niveau $n = 1$ n'a qu'une structure hyperfine ; le principe du calcul est néanmoins le même). Même avec les champs magnétiques les plus intenses réalisables au laboratoire, W_Z est très petit devant l'écart qui sépare le niveau $1s$ des autres niveaux et l'on peut par suite traiter son effet par la théorie des perturbations.

L'effet d'un champ magnétique sur un niveau d'énergie atomique s'appelle "effet Zeeman". Lorsqu'on porte en abscisses le champ B_0, en ordonnées les énergies des divers sous-niveaux auxquels il donne naissance, on obtient un *diagramme Zeeman.*

Si B_0 est suffisamment fort, l'hamiltonien Zeeman W_Z peut être du même ordre de grandeur ou même plus grand que l'hamiltonien hyperfin W_{hf} [8] ; au contraire, si B_0 est très faible, $W_Z \ll W_{hf}$. Il n'est donc pas en général possible d'établir une hiérarchie entre W_Z et W_{hf} et il faut, pour obtenir les énergies des divers sous-niveaux, diagonaliser l'ensemble $W_Z + W_{hf}$ à l'intérieur de la multiplicité $n = 1$.

Nous avons montré au § D-2 que la restriction de W_{hf} à l'intérieur de la multiplicité $n = 1$ pouvait se mettre sous la forme $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$. En utilisant l'expression (E-1) de W_Z, on voit qu'il faut en plus calculer des éléments de matrice de la forme :

$$\langle n = 1; l = 0; m_L = 0; m'_S; m'_I|\, \omega_0(L_z + 2S_z) + \omega_n I_z\, |n = 1; l = 0; m_L = 0; m_S; m_I\rangle \tag{E-5}$$

La contribution de $\omega_0 L_z$ est nulle car l et m_L sont nuls. Comme $2\omega_0 S_z + \omega_n I_z$ n'agit que sur les variables de spin, on peut, pour ce dernier terme, séparer la partie orbitale de l'élément de matrice :

$$\langle n = 1; l = 0; m_L = 0 \mid n = 1; l = 0; m_L = 0\rangle = 1 \tag{E-6}$$

de la partie de spin.

En conclusion, il faut donc, oubliant les nombres quantiques n, l, m_L, diagonaliser l'opérateur :

$$\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} + 2\omega_0 S_z + \omega_n I_z \tag{E-7}$$

qui n'agit plus que sur les degrés de liberté de spin. On peut pour cela utiliser soit la base $\{|m_S, m_I\rangle\}$, soit la base $\{|F, m_F\rangle\}$.

D'après (E-4), le dernier terme de (E-7) est très petit devant le second. Pour simplifier la discussion, nous négligerons dans la suite le terme $w_n l_z$ (il serait cependant possible d'en tenir compte [9]). La perturbation "vue" par le niveau 1s s'écrit donc finalement :

$$\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} + 2\omega_0 S_z \tag{E-8}$$

E-1-c. Distinction des différents domaines de champ

En faisant varier B_0, on peut modifier de façon continue l'importance du terme Zeeman $2\omega_0 S_z$. Nous distinguerons trois domaines de champ, selon les ordres de grandeur respectifs du terme hyperfin et du terme Zeeman :

(i) $\hbar\omega_0 \ll \mathcal{A}\hbar^2$: champs faibles

(ii) $\hbar\omega_0 \gg \mathcal{A}\hbar^2$: champs forts

(iii) $\hbar\omega_0 \simeq \mathcal{A}\hbar^2$: champs intermédiaires

Nous verrons plus loin qu'il est possible de diagonaliser de façon exacte l'opérateur (E-8). Cependant, afin d'illustrer la théorie des perturbations sur un exemple particulièrement simple, nous allons utiliser dans les cas (i) et (ii) une méthode légèrement différente : nous traiterons, dans le cas (i), $2\omega_0 S_z$ comme une perturbation

8. Rappelons que W_f déplace en bloc le niveau 1s ; il déplace donc également en bloc le diagramme Zeeman.

9. C'est ce que nous faisons dans le Complément $\mathrm{C_{XII}}$, où nous étudions des systèmes hydrogénoïdes (muonium, positronium) pour lesquels il n'est pas possible de négliger le moment magnétique de l'une des deux particules.

vis-à-vis de $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$, et au contraire, dans le cas (*ii*), $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ comme une perturbation vis-à-vis de $2\omega_0 S_z$. La diagonalisation exacte de l'ensemble des deux opérateurs, indispensable dans le cas (*iii*), nous permettra d'ailleurs de contrôler les résultats précédents.

E-2. Effet Zeeman en champ faible

Les états propres et valeurs propres de $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ ont déjà été déterminés au § D-2. On obtient donc deux multiplicités ; la multiplicité

$$\{|F=1;\, m_F=-1,0,+1\rangle\},$$

dégénérée trois fois, d'énergie $\mathcal{A}\hbar^2/4$, et la multiplicité $\{|F=0; m_F=0\rangle\}$, non dégénérée, d'énergie $-3\mathcal{A}\hbar^2/4$. Comme nous traitons $2\omega_0 S_z$ comme une perturbation vis-à-vis de $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$, il faut maintenant diagonaliser séparément les deux matrices représentant $2\omega_0 S_z$ dans les deux multiplicités $F=1$ et $F=0$ correspondant aux deux valeurs propres distinctes de $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$.

E-2-a. Matrice représentant S_z dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$

Comme nous en aurons besoin ultérieurement, commençons par écrire la matrice représentant S_z dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$ (pour le problème qui nous occupe ici, il suffirait d'écrire les deux sous-matrices correspondant aux sous-espaces $F=1$ et $F=0$).

En utilisant les formules (B-22) et (B-23) du Chapitre X, on obtient aisément :

$$\begin{cases} S_z\,|F=1;\, m_F=1\rangle = \dfrac{\hbar}{2}\,|F=1;\, m_F=1\rangle \\ S_z\,|F=1;\, m_F=0\rangle = \dfrac{\hbar}{2}\,|F=0;\, m_F=0\rangle \\ S_z\,|F=1;\, m_F=-1\rangle = -\dfrac{\hbar}{2}\,|F=1;\, m_F=-1\rangle \\ S_z\,|F=0;\, m_F=0\rangle = \dfrac{\hbar}{2}\,|F=1;\, m_F=0\rangle \end{cases} \tag{E-9}$$

ce qui donne, pour la matrice représentant S_z dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$, l'expression suivante (les vecteurs de base sont rangés dans l'ordre $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|1,-1\rangle$, $|0,0\rangle$) :

$$(S_z) = \frac{\hbar}{2}\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 & 0 \end{array}\right) \tag{E-10}$$

Remarque:

Il est instructif de comparer la matrice précédente avec celle qui représente F_z dans la même base :

$$(F_z) = \hbar\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right) \tag{E-11}$$

On constate tout d'abord que les deux matrices ne sont pas proportionnelles : la matrice (F_z) est diagonale alors que la matrice (S_z) ne l'est pas.

Si l'on se limite cependant aux restrictions des deux matrices dans le sous-espace $F = 1$ [délimitées par un trait renforcé sur les expressions (E-10) et (E-11)], on constate qu'elles sont proportionnelles ; en désignant par P_1 le projecteur sur le sous-espace $F = 1$ (*cf.* Complément B_{II}), on a :

$$P_1 S_z P_1 = \frac{1}{2} P_1 F_z P_1 \tag{E-12}$$

On vérifierait aisément que la même relation existe entre S_x et F_x d'une part, S_y et F_y d'autre part.

On retrouve ainsi dans un cas particulier le théorème de Wigner-Eckart (Complément D_{X}) d'après lequel, dans une multiplicité donnée du moment cinétique total, toutes les matrices représentant des opérateurs vectoriels sont proportionnelles. On voit clairement sur cet exemple que cette proportionnalité n'existe que pour les restrictions des opérateurs à l'intérieur d'une multiplicité donnée du moment cinétique total, non pour les opérateurs eux-mêmes.

De plus, le coefficient de proportionnalité 1/2 qui figure dans (E-12) peut être obtenu immédiatement à partir du théorème de projection. D'après la formule (30) du Complément E_{X}, ce coefficient est en effet égal à :

$$\frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{F} \rangle_{F=1}}{\langle \mathbf{F}^2 \rangle_{F=1}} = \frac{F(F+1) + s(s+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \tag{E-13}$$

Comme $s = I = 1/2$, (E-13) est bien égal à 1/2.

E-2-b. Etats propres et valeurs propres en champ faible

D'après les résultats du § a précédent, la matrice représentant $2\omega_0 S_z$ dans la multiplicité $F = 1$ s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar\omega_0 \end{pmatrix} \tag{E-14}$$

Dans la multiplicité $F = 0$, cette matrice se réduit à un nombre égal à 0.

Ces deux matrices étant diagonales, on en déduit immédiatement les états propres (à l'ordre zéro en ω_0) et les valeurs propres (à l'ordre un en ω_0) en champ faible :

$$\begin{array}{lcl} \textit{Etats propres} & & \textit{Valeurs propres} \\ |F=1;\, m_F=1\rangle & \Leftrightarrow & \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \hbar\omega_0 \\ |F=1;\, m_F=0\rangle & \Leftrightarrow & \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + 0 \\ |F=1;\, m_F=-1\rangle & \Leftrightarrow & \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \hbar\omega_0 \\ |F=0;\, m_F=0\rangle & \Leftrightarrow & -3\dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + 0 \end{array} \tag{E-15}$$

Sur la Figure 5, on porte en abscisses $\hbar\omega_0$, en ordonnées les énergies des quatre sous-niveaux Zeeman (diagramme Zeeman). En champ nul, on a les deux

niveaux hyperfins $F = 1$ et $F = 0$. Lorsqu'on applique le champ B_0, le sous-niveau $|F = 0, m_F = 0\rangle$, qui n'est pas dégénéré, part avec une pente nulle ; la dégénérescence d'ordre trois du niveau $F = 1$ est complètement levée : on obtient trois sous-niveaux équidistants qui varient linéairement en fonction de $\hbar\omega_0$ avec des pentes respectivement égales à $+1$, 0, -1.

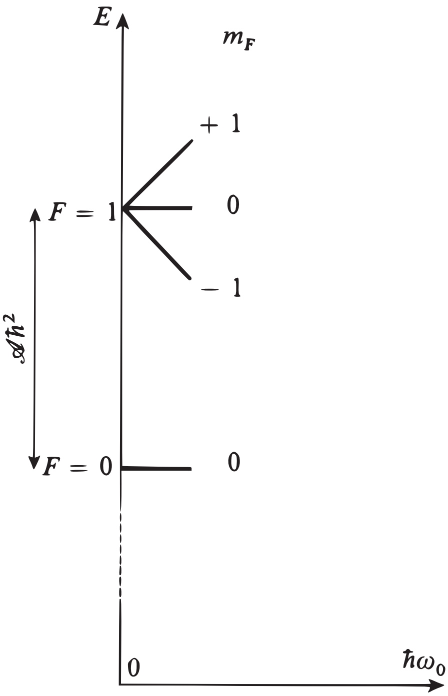


FIGURE 5 – *Diagramme Zeeman en champ faible du niveau fondamental* 1*s de l'atome d'hydrogène. Le niveau hyperfin* $F = 1$ *se scinde en trois niveaux équidistants correspondant chacun à une valeur bien définie du nombre quantique* m_F*. Le niveau* $F = 0$ *ne subit aucun déplacement au premier ordre en* ω_0*.*

Le traitement précédent est valable tant que l'écart $\hbar\omega_0$ entre deux sous-niveaux Zeeman consécutifs de la multiplicité $F = 1$ reste petit devant l'écart entre les niveaux $F = 1$ et $F = 0$ en champ nul (structure hyperfine).

Remarque:
Le théorème de Wigner-Eckart mentionné plus haut permet de montrer que, dans une multiplicité donnée F du moment cinétique total, l'hamiltonien Zeeman $\omega_0(L_z + 2S_z)$ est représenté par une matrice proportionnelle à F_z. On peut ainsi écrire, en désignant par P_F le projecteur sur la multiplicité F :

$$P_F\,[\omega_0(L_z + 2S_z)]\,P_F = g_F\omega_0 P_F F_z P_F \tag{E-16}$$

g_F s'appelle le *facteur de Landé* du niveau F. Dans le cas qui nous intéresse ici, $g_{F=1} = 1$.

E-2-c. Fréquences de Bohr intervenant dans l'évolution de $\langle F\rangle$ et $\langle S\rangle$. Comparaison avec le modèle vectoriel de l'atome

Nous déterminons dans ce § c les différentes fréquences de Bohr qui apparaissent dans l'évolution de $\langle \mathbf{F}\rangle$ et $\langle \mathbf{S}\rangle$, et montrons que les résultats obtenus rappellent par certains côtés ceux du modèle vectoriel de l'atome (*cf.* Complément F_X).

Rappelons tout d'abord brièvement les prévisions du modèle vectoriel de l'atome (où les divers moments cinétiques sont considérés comme des vecteurs classiques) en ce qui concerne le couplage hyperfin entre $\mathbf{I}$ et $\mathbf{S}$. En champ nul, $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$ est une constante du mouvement ; $\mathbf{I}$ et $\mathbf{S}$ précessent autour de leur résultante $\mathbf{F}$ avec une vitesse angulaire proportionnelle à la constante de couplage $\mathcal{A}$ entre $\mathbf{I}$ et $\mathbf{S}$. Si le système est de plus plongé dans un champ statique faible $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz, au mouvement rapide de précession de $\mathbf{I}$ et $\mathbf{S}$ autour de $\mathbf{F}$ se superpose un mouvement lent de précession de $\mathbf{F}$ autour de Oz (précession de Larmor ; Fig. 6).

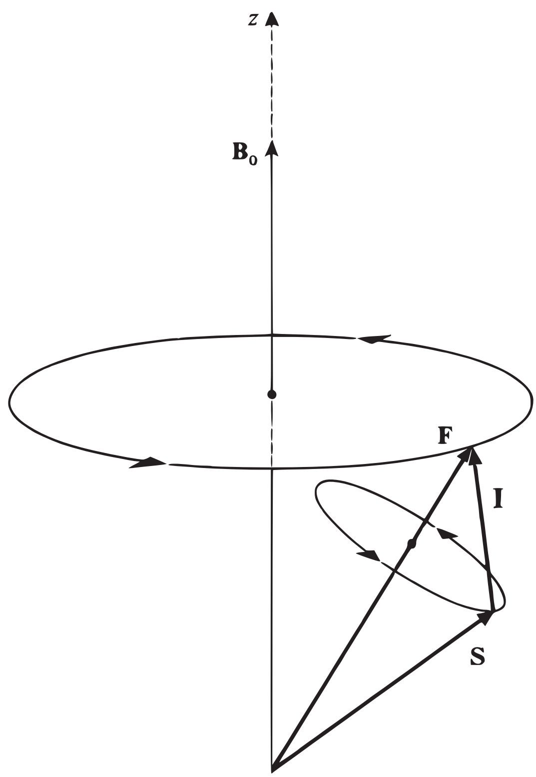


Figure 6 – *Mouvements de* $\mathbf{S}$*,* $\mathbf{I}$ *et* $\mathbf{F}$ *dans le modèle vectoriel de l'atome : en champ faible,* $\mathbf{S}$ *et* $\mathbf{I}$ *précessent rapidement autour de* $\mathbf{F}$ *sous l'effet du couplage hyperfin ;* $\mathbf{F}$ *précesse lentement autour de* $\mathbf{B}_0$ *(précession de Larmor).*

F_z est donc une constante du mouvement, alors que S_z comporte une partie statique (projection sur Oz de la composante de $\mathbf{S}$ parallèle à $\mathbf{F}$), et une partie modulée à la fréquence de précession hyperfine (projection sur Oz de la composante de $\mathbf{S}$ perpendiculaire à $\mathbf{F}$, qui précesse autour de $\mathbf{F}$).

Comparons ces résultats semi-classiques à ceux de la théorie quantique présentée dans ce § E. Il faut pour cela étudier l'évolution dans le temps des valeurs moyennes $\langle F_z \rangle$ et $\langle S_z \rangle$. D'après la discussion du § D-2-d du Chapitre III, on sait que la valeur moyenne $\langle G \rangle(t)$ d'une grandeur physique G comporte une série de composantes oscillant aux diverses fréquences de Bohr $(E - E')/h$ du système ; d'autre part, une fréquence de Bohr donnée n'apparaît dans $\langle G \rangle(t)$ que si l'élément de matrice de G entre les états correspondant aux deux énergies est différent de zéro. Dans le problème qui nous intéresse ici, les états

propres de l'hamiltonien en champ faible sont les états $|F, m_F\rangle$. Considérons alors les deux matrices (E-10) et (E-11) représentant S_z et F_z dans cette base. Comme F_z n'a que des éléments de matrice diagonaux, il ne peut apparaître aucune fréquence de Bohr différente de zéro dans $\langle F_z\rangle(t)$: $\langle F_z\rangle$ est donc statique. Par contre, S_z a non seulement des éléments de matrice diagonaux (auxquels est associée une composante statique de $\langle S_z\rangle$), mais également un élément non diagonal entre les états $|F=1; m_F=0\rangle$ et $|F=0; m_F=0\rangle$, dont la séparation énergétique est $\mathcal{A}\hbar^2$, d'après le tableau (E-15) (ou la Figure 5). Il s'ensuit que $\langle S_z\rangle$ présente, en plus d'une composante statique, une composante modulée à la pulsation $\mathcal{A}\hbar$; ce résultat rappelle ainsi celui du modèle vectoriel de l'atome [10].

Remarque:

On peut établir un lien entre la théorie des pertubations et le modèle vectoriel de l'atome. En effet, l'influence d'un champ B_0 faible sur les multiplicités $F=1$ et $F=0$ s'obtient en ne retenant de l'hamiltonien Zeeman $2\omega_0 S_z$ que les éléments de matrice dans les multiplicités $F=1$ et $F=0$, c'est-à-dire en "oubliant" l'élément de matrice de S_z entre $|F=1; m_F=0\rangle$ et $|F=0; m_F=0\rangle$. En procédant ainsi, on "oublie" également la composante modulée de $\langle S_z\rangle$, qui est proportionnelle à cet élément de matrice. On ne garde donc que la composante de $\langle \mathbf{S}\rangle$ parallèle à $\langle \mathbf{F}\rangle$.

Or c'est précisément ce que l'on fait dans le modèle vectoriel de l'atome lorsqu'on veut évaluer l'énergie d'interaction avec le champ $\mathbf{B}_0$. En champ faible, $\mathbf{F}$ précesse en effet autour de $\mathbf{B}_0$ beaucoup moins vite que $\mathbf{S}$ autour de $\mathbf{F}$. L'interaction de $\mathbf{B}_0$ avec la composante de $\mathbf{S}$ perpendiculaire à $\mathbf{F}$ a donc un effet nul en moyenne, et seule compte la projection de $\mathbf{S}$ sur $\mathbf{F}$. C'est ainsi par exemple que l'on calcule le facteur de Landé.

E-3. Effet Zeeman en champ fort

Il faut maintenant diagonaliser en premier lieu le terme Zeeman.

E-3-a. Etats propres et valeurs propres du terme Zeeman

Ce terme est diagonal dans la base $\{|m_S, m_I\rangle\}$:

$$2\omega_0 S_z\,|m_S, m_I\rangle = 2m_S\,\hbar\omega_0\,|m_S, m_I\rangle \tag{E-17}$$

Comme $m_S = \pm 1/2$, les valeurs propres sont égales à $\pm\hbar\omega_0$. Chacune d'elles est dégénérée deux fois, à cause des deux valeurs possibles de m_I. On a donc [11] :

$$\begin{aligned} 2\omega_0 S_z|+,\pm\rangle &= +\hbar\omega_0|+,\pm\rangle \\ 2\omega_0 S_z|-,\pm\rangle &= -\hbar\omega_0|-,\pm\rangle \end{aligned} \tag{E-18}$$

10. On pourrait également établir un parallèle entre l'évolution de $\langle F_x\rangle$, $\langle S_x\rangle$, $\langle F_y\rangle$, $\langle S_y\rangle$, et celle des projections sur Ox et Oy des vecteurs $\mathbf{F}$ et $\mathbf{S}$ de la Figure 6. Signalons cependant que le mouvement de $\langle \mathbf{F}\rangle$ et $\langle \mathbf{S}\rangle$ ne coïncide pas parfaitement avec celui de moments cinétiques classiques : en particulier, le module de $\langle \mathbf{S}\rangle$ n'est pas forcément constant (en mécanique quantique, $\left\langle \mathbf{S}^2\right\rangle \neq \langle \mathbf{S}\rangle^2$) ; voir la discussion du Complément $\mathrm{F_X}$.

11. Pour simplifier les notations, nous écrirons souvent $|\varepsilon_S, \varepsilon_I\rangle$ à la place de $|m_S, m_I\rangle$, ε_S et ε_I étant égaux à + ou − suivant le signe de m_S et m_I.

E-3-b. Effet du terme hyperfin considéré comme une perturbation

Les corrections au premier ordre en $\mathcal{A}$ s'obtiennent en diagonalisant les restrictions de l'opérateur $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ aux deux sous-espaces $\{|+,\pm\rangle\}$ et $\{|-,\pm\rangle\}$ correspondant aux deux valeurs propres différentes de $2\omega_0 S_z$.

Remarquons tout d'abord que, dans chacun de ces deux sous-espaces, les deux vecteurs de base $|+,+\rangle$ et $|+,-\rangle$ (ou $|-,+\rangle$ et $|-,-\rangle$) sont également vecteurs propres de F_z, mais ne correspondent pas à la même valeur de $m_F = m_S + m_I$; comme l'opérateur $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} = \frac{\mathcal{A}}{2}\left(F^2 - I^2 - S^2\right)$ commute avec F_z, il n'a pas d'éléments de matrice entre les deux états $|+,+\rangle$ et $|+,-\rangle$, ou $|-,+\rangle$ et $|-,-\rangle$. Les deux matrices représentant $\mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ dans les deux sous-espaces $\{|+,\pm\rangle\}$ et $\{|-,\pm\rangle\}$ sont donc diagonales, et leurs valeurs propres sont tout simplement les éléments diagonaux $\langle m_S; m_I \mid \mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} \mid m_S; m_I\rangle$ que l'on peut écrire encore, en utilisant la relation :

$$\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} = I_z S_z + \frac{1}{2}\left(I_+ S_- + I_- S_+\right) \tag{E-19}$$

sous la forme :

$$\begin{aligned}&\langle m_S, m_I \mid \mathcal{A}\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} \mid m_S, m_I\rangle \\ &\qquad = \langle m_S, m_I \mid \mathcal{A} I_z S_z \mid m_S, m_I\rangle = \mathcal{A}\hbar^2 m_S m_I\end{aligned} \tag{E-20}$$

Finalement les états propres (à l'ordre zéro en $\mathcal{A}$) et les valeurs propres (à l'ordre un en $\mathcal{A}$) en champ fort sont :

$$\begin{array}{ccc} \textit{Etats propres} & & \textit{Valeurs propres} \\ |+,+\rangle & \Leftrightarrow & \hbar\omega_0 + \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \\ |+,-\rangle & \Leftrightarrow & \hbar\omega_0 - \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \\ |-,+\rangle & \Leftrightarrow & -\hbar\omega_0 - \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \\ |-,-\rangle & \Leftrightarrow & -\hbar\omega_0 + \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \end{array} \tag{E-21}$$

Sur la Figure 7, les courbes tracées en traits pleins à droite de la figure (pour $\hbar\omega_0 \gg \mathcal{A}\hbar^2$) représentent les niveaux d'énergie en champ fort : on obtient deux droites parallèles de pente $+1$, séparées par une énergie $\mathcal{A}\hbar^2/2$, et deux droites parallèles de pente -1, également séparées par $\mathcal{A}\hbar^2/2$. Les traitements de perturbation présentés dans ce paragraphe et le précédent donnent donc les asymptotes en champ fort et le départ des niveaux d'énergie (tangente à l'origine).

Remarque:

On peut interpréter de la façon suivante l'écart $\mathcal{A}\hbar^2/2$ qui existe en champ fort entre les deux niveaux $|+,+\rangle$ et $|+,-\rangle$, ou $|-,+\rangle$ et $|-,-\rangle$. Nous avons vu que seul le terme $I_z S_z$ de l'expression (E-19) de $\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ intervient en champ fort, lorsqu'on traite le couplage hyperfin comme une perturbation vis-à-vis

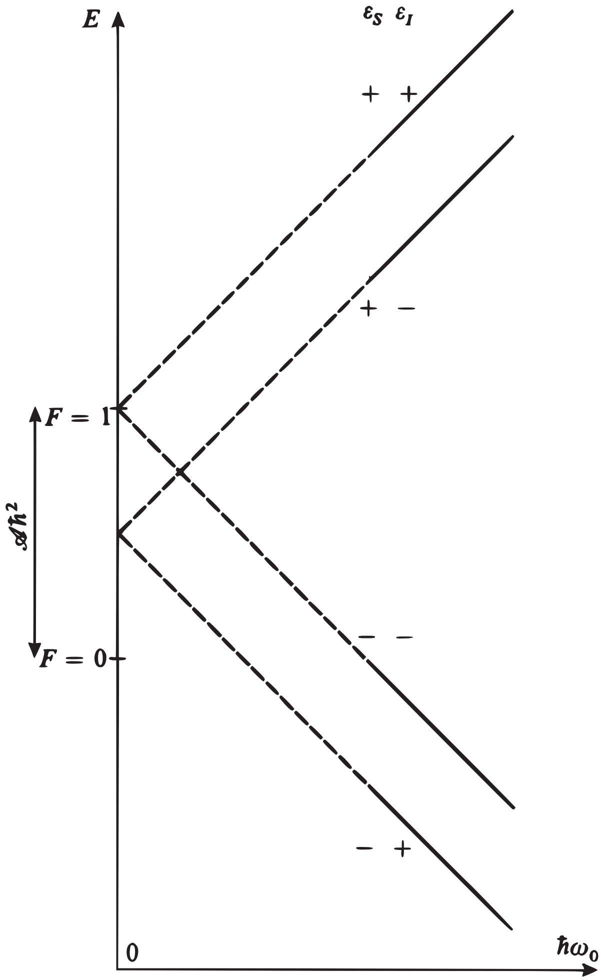


FIGURE 7 – *Diagramme Zeeman en champ fort du niveau fondamental* 1*s de l'atome d'hydrogène. Pour chaque orientation du spin électronique* ($\varepsilon_S = +$ *ou* $\varepsilon_S = -$)*, on obtient deux droites parallèles séparées par une énergie* $\mathcal{A}\hbar^2/2$*, correspondant chacune à une orientation différente du spin du proton* ($\varepsilon_I = +$ *ou* $\varepsilon_I = -$)*.*

du terme Zeeman. L'hamiltonien total (E-8) peut donc s'écrire en champ fort :

$$2\omega_0 S_z + \mathcal{A} I_z S_z = 2\left(\omega_0 + \frac{\mathcal{A}}{2} I_z\right) S_z \tag{E-22}$$

Tout se passe donc comme si le spin électronique "voyait", en plus du champ extérieur $\mathbf{B}_0$, un "champ interne" plus petit, provenant du couplage hyperfin entre $\mathbf{I}$ et $\mathbf{S}$, et prenant deux valeurs possibles suivant que le spin nucléaire pointe vers le haut ou vers le bas. Ce champ s'ajoute (ou se retranche) à $\mathbf{B}_0$; il est responsable de la différence d'énergie entre $|+,+\rangle$ et $|+,-\rangle$, ou entre

$|-,+\rangle$ et $|-,-\rangle$.

E-3-c. Fréquences de Bohr intervenant dans l'évolution de $\langle S_z \rangle$

En champ fort, le couplage Zeeman de **S** avec $\mathbf{B}_0$ est plus important que le couplage hyperfin de **S** avec **I**. Si l'on néglige tout d'abord ce couplage hyperfin, le modèle vectoriel de l'atome prévoit que **S** précesse (très rapidement car $|\mathbf{B}_0|$ est grand) autour de la direction Oz de $\mathbf{B}_0$ (**I** reste immobile car nous avons supposé ω_n négligeable).

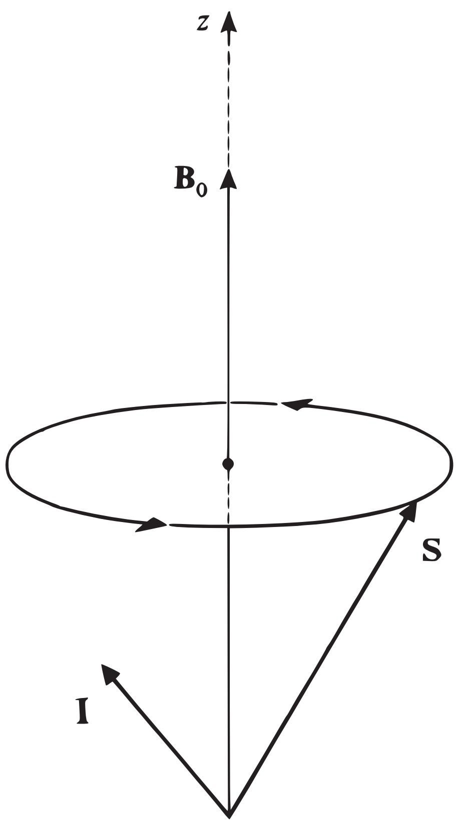


FIGURE *8 – Mouvement de* **S** *dans le modèle vectoriel de l'atome : en champ fort,* **S** *précesse rapidement autour de* $\mathbf{B}_0$ *(on néglige ici à la fois le couplage Zeeman entre* **I** *et* $\mathbf{B}_0$ *et le couplage hyperfin entre* **I** *et* **S***, de sorte que I reste immobile).*

La décomposition (E-19) pour le couplage hyperfin reste valable pour des vecteurs classiques. Par suite de la précession très rapide de **S**, les termes S_+ et S_- oscillent très vite et ont un effet nul en moyenne, de sorte que seul le terme $I_z S_z$ compte. L'effet du couplage hyperfin est donc d'ajouter un petit champ parallèle à Oz, et proportionnel à I_z (*cf.* remarque du paragraphe précédent) qui accélère ou ralentit la précession de **S** autour de Oz suivant le signe de I_z. Le modèle vectoriel de l'atome prévoit ainsi que S_z est statique en champ fort.

Montrons que la théorie quantique donne un résultat analogue pour la valeur moyenne $\langle S_z \rangle$ de l'observable S_z. En effet, en champ fort, les états d'énergie déterminée sont, comme nous l'avons vu, les états $|m_S, m_I\rangle$. Or, dans cette base, l'opérateur S_z n'a que des éléments de matrice diagonaux. Aucune fréquence de

Bohr différente de zéro ne peut donc apparaître dans $\langle S_z \rangle$, qui est par suite une grandeur statique[12], contrairement à ce qui se passe en champ faible (*cf.* § E-2-c).

E-4. Effet Zeeman en champ intermédiaire

E-4-a. Matrice représentant la perturbation totale dans la base $\{|F, m_F\rangle\}$

Les états $\{|F, m_F\rangle\}$ sont états propres de l'opérateur $\mathcal{A}\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$. La matrice représentant cet opérateur dans la base$\{|F, m_F\rangle\}$ est donc diagonale : les éléments diagonaux correspondant à $F=1$ sont égaux à $\mathcal{A}\hbar^2/4$, celui correspondant à $F=0$ à $-3\mathcal{A}\hbar^2/4$. Par ailleurs, nous avons déjà écrit en (E-10) la matrice représentant S_z dans la même base. Il est alors très simple d'écrire la matrice représentant la perturbation totale (E-8). En rangeant les vecteurs de base dans l'ordre $|1,1\rangle$, $|1,-1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|0,0\rangle$, on obtient ainsi :

$$\begin{pmatrix} \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}+\hbar\omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}-\hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} & \hbar\omega_0 \\ 0 & 0 & \hbar\omega_0 & -\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} \end{pmatrix} \tag{E-23}$$

Remarque:

S_z et F_z commutent ; $2\omega_0 S_z$ ne peut donc avoir d'éléments de matrice non nuls qu'entre deux états de même m_F. On pouvait ainsi prévoir a priori tous les zéros de la matrice (E-23).

E-4-b. Valeurs de l'énergie en champ quelconque

La matrice (E-23) se décompose en deux matrices 1×1 et une matrice 2×2. Les deux matrices 1×1 fournissent immédiatement deux valeurs propres :

$$\begin{cases} E_1 = \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}+\hbar\omega_0 \\ E_2 = \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4}-\hbar\omega_0 \end{cases} \tag{E-24}$$

correspondant respectivement à l'état $|1,1\rangle$ (ou encore à l'état $|+,+\rangle$) et à l'état $|1,-1\rangle$ (ou encore à l'état $|-,-\rangle$). Sur la Figure 9, les deux droites de pente $+1$ et -1 passant en champ nul par le point d'ordonnée $+\mathcal{A}\hbar^2/4$ (et dont le traitement de perturbation ne donnait que le départ et le comportement asymptotique) représentent donc, quel que soit B_0, deux des sous-niveaux Zeeman.

12. L'étude de $\langle S_x\rangle$ et $\langle S_y\rangle$ ne présente aucune difficulté. On trouve deux pulsations de Bohr : l'une, $\omega_0+\mathcal{A}\hbar/2$, légèrement plus grande que ω_0, et l'autre, $\omega_0-\mathcal{A}\hbar/2$, légèrement plus petite ; elles correspondent aux deux orientations possibles du "champ interne" produit par I_z, et qui vient s'ajouter au champ extérieur B_0.
On trouve de même que $\mathbf{I}$ précesse autour du "champ interne" produit par S_z.

L'équation aux valeurs propres de la matrice 2×2 restante s'écrit :

$$\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - E\right)\left(-\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} - E\right) - \hbar^2\omega_0^2 = 0 \qquad \text{(E-25)}$$

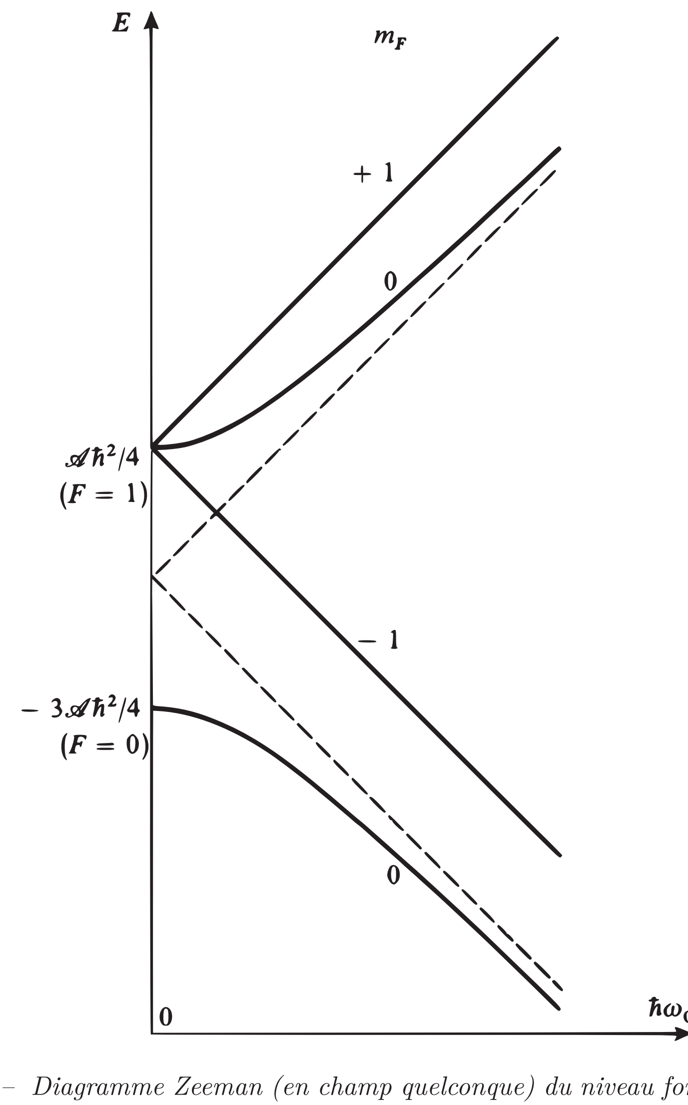


FIGURE 9 – *Diagramme Zeeman (en champ quelconque) du niveau fondamental* $1s$ *de l'atome d'hydrogène ;* m_F *reste un bon nombre quantique pour toute valeur du champ. On obtient deux droites, de pentes opposées, correspondant aux valeurs* $+1$ *et* -1 *de* m_F*, ainsi qu'une hyperbole dont les deux branches sont associées aux deux niveaux* $m_F = 0$*. Les figures 5 et 7 donnent respectivement les tangentes à l'origine et les asymptotes des niveaux représentés sur ce diagramme.*

Les deux racines de cette équation se calculent aisément :

$$E_3 = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2\omega_0^2} \tag{E-26}$$

$$E_4 = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2\omega_0^2} \tag{E-27}$$

Lorsqu'on fait varier $\hbar\omega_0$, les deux points d'abscisses $\hbar\omega_0$ et d'ordonnées E_3 et E_4 décrivent les deux branches d'une hyperbole (Fig. 9). Les asymptotes de cette hyperbole sont les deux droites d'équation $E = -(\mathcal{A}\hbar^2/4) \pm \hbar\omega_0$ obtenues au § 3 précédent. Les deux sommets de l'hyperbole ont pour abscisse $\omega_0 = 0$ et pour ordonnées $-(\mathcal{A}\hbar^2/4) \pm \mathcal{A}\hbar^2/2$, c'est-à-dire $\mathcal{A}\hbar^2/4$ et $-3\mathcal{A}\hbar^2/4$. Les tangentes en ces deux points sont horizontales. On retrouve ainsi les résultats du § 2 pour les états $|F = 1; m_F = 0\rangle$ et $|F = 0; m_F = 0\rangle$.

L'ensemble des résultats précédents est regroupé sur la figure 9 qui représente le diagramme Zeeman du niveau fondamental $1s$.

E-4-c. Découplage hyperfin partiel

En champ faible, les états d'énergie bien définie sont les états $|F, m_F\rangle$; en champ fort, ce sont les états $|m_S, m_I\rangle$; en champ intermédiaire, ce sont les états propres de la matrice (E-23), qui sont intermédiaires entre les états $|F, m_F\rangle$ et les états $|m_S, m_I\rangle$.

On passe ainsi continûment d'un couplage fort entre **I** et **S** (base couplée) à un découplage total (base découplée) par l'intermédiaire d'un couplage partiel.

Remarque:

Un phénomène analogue existe pour l'effet Zeeman de structure fine. Si l'on néglige pour simplifier W_{hf}, on sait (§ C) qu'en champ nul, les états propres de l'hamiltonien H sont les états $|J, m_J\rangle$ correspondant à un couplage fort entre **L** et **S** (couplage spin-orbite). Cette propriété demeure valable tant que $W_Z \ll W_f$. Si au contraire le champ B_0 est suffisamment grand pour que $W_Z \gg W_f$, on trouve que les états propres de H sont les états $|m_L, m_S\rangle$ correspondant à un découplage total entre **L** et **S**. La zone intermédiaire ($W_Z \simeq W_f$) correspond à un couplage partiel entre **L** et **S**. Voir par exemple le Complément $\mathrm{D_{XII}}$, où l'on étudie l'effet Zeeman du niveau $2p$ (sans tenir compte de W_{hf}).

Références et conseils de lecture :

Spectre de l'atome H : Series (11.7), Bethe et Salpeter dans (11.10).

Equation de Dirac : sous-section mécanique quantique relativiste de la section 2 de la bibliographie et Messiah (1.17), Chap. XX, notamment §§ V et IV-27.

Structure fine du niveau n= 2. Lamb-shift : Lamb et Retherford (3.11) : Frisch (3.13) ; Series (11.7), Chap. VI, VII et VIII.

Structure hyperfine du niveau fondamental : Crampton et al. (3.12).

Effet Zeeman et modèle vectoriel de l'atome : Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XVII, §§ 3E et 4C ; Born (11.4), Chap. 6, § 2.

Hydrogène interstellaire : Roberts (11.17) ; Encrenaz (12.11), Chap. IV.

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE XII

A_{XII} : HAMILTONIEN HYPERFIN MAGNÉTIQUE	Établissement de l'expression de l'hamiltonien hyperfin utilisée dans le Chapitre XII. Interprétation physique des différents termes apparaissant dans cet hamiltonien, en particulier du terme de contact. Assez difficile.
B_{XII} : CALCUL DES VALEURS MOYENNES DE L'HAMILTONIEN DE STRUCTURE FINE DANS LES ÉTATS $1s$, $2s$ ET $2p$	Calcul technique de certaines intégrales radiales apparaissant dans les expressions obtenues au Chapitre XII pour les déplacements des niveaux d'énergie. Aucune difficulté de principe.
C_{XII} : STRUCTURE HYPERFINE ET EFFET ZEEMAN DU MUONIUM ET DU POSITRONIUM	Extension de l'étude des §§ D et E du Chapitre XII à deux systèmes hydrogénoïdes importants, le muonium et le positronium, déjà présentés dans le Complément A_{VII}. Description sommaire des méthodes d'étude expérimentale de ces deux systèmes. Facile si l'on a bien suivi les calculs des §§ D et E du Chapitre XII.
D_{XII} : INFLUENCE DU SPIN ÉLECTRONIQUE SUR L'EFFET ZEEMAN DE LA RAIE DE RÉSONANCE DE L'HYDROGÈNE	Étude de l'effet du spin électronique sur la fréquence et la polarisation des composantes Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène. Améliore les résultats obtenus dans le Complément D_{VII}, où l'on ignorait le spin de l'électron (utilise d'ailleurs certains résultats de ce complément). Difficulté moyenne.
E_{XII} : EFFET STARK DE L'ATOME D'HYDROGÈNE	Étude de l'effet d'un champ électrique statique sur le niveau fondamental ($n = 1$) et le premier niveau excité ($n = 2$) de l'atome d'hydrogène (effet Stark). Montre l'importance pour l'effet Stark de l'existence d'une dégénérescence entre deux niveaux de parités différentes. Assez facile.

Complément A_{XII}

Hamiltonien hyperfin magnétique

1 Interaction de l'électron avec les potentiels scalaire et vecteur créés par le proton 1279
2 Forme détaillée de l'hamiltonien hyperfin 1280
2-a Couplage du moment magnétique du proton avec le moment orbital de l'électron 1280
2-b Couplage avec le spin de l'électron 1282
3 Conclusion : hamiltonien de structure hyperfine 1285

Le but de ce complément est de justifier l'expression de l'hamiltonien hyperfin que nous avons donnée au Chapitre XII [relation (B-20)]. Comme dans ce chapitre, nous raisonnerons sur l'atome d'hydrogène, constitué d'un seul électron et d'un proton, bien que la plupart des idées restent valables pour un atome quelconque. Nous avons déjà dit que l'hamiltonien hyperfin a pour origine le couplage entre l'électron et le champ électromagnétique créé par le proton. Appelons donc $\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$ et $U_I(\mathbf{r})$ les potentiels vecteur et scalaire associés à ce champ électromagnétique ; nous allons commencer par étudier l'hamiltonien d'un électron soumis à ces potentiels.

1. Interaction de l'électron avec les potentiels scalaire et vecteur créés par le proton

Soient $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$ la position et l'impulsion de l'électron, $\mathbf{S}$ son spin, m_e sa masse et q sa charge ; $\mu_B = q\hbar/2m_e$ est le magnéton de Bohr.

L'hamiltonien H de l'électron dans le champ du proton s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m_e}\left[\mathbf{P} - q\mathbf{A}_I(\mathbf{R})\right]^2 + qU_I(\mathbf{R}) - 2\mu_B\left(\frac{\mathbf{S}}{\hbar}\right)\cdot\Big(\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A}_I(\mathbf{R})\Big) \tag{1}$$

Cet opérateur est obtenu en ajoutant à l'expression (B-46) du Chapitre III (hamiltonien d'une particule sans spin) l'énergie de couplage entre le moment magnétique $2\mu_B\mathbf{S}/\hbar$ associé au spin et le champ magnétique $\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$.

Commençons par étudier les termes qui, dans (1), proviennent du potentiel scalaire $U_I(\mathbf{r})$. D'après le Complément E_X, nous savons que ce potentiel résulte de la superposition de plusieurs contributions, chacune d'entre elles étant associée à l'un des moments multipolaires électriques du noyau. Pour un noyau quelconque, il faut considérer :

(i) La charge totale $-Zq$ du noyau (moment d'ordre $k = 0$), qui donne une énergie potentielle :

$$V_0(\mathbf{r}) = qU_0(\mathbf{r}) = -\frac{Zq^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2}$$

(avec, pour le proton, $Z = 1$). Or l'hamiltonien que nous avons pris dans le Chapitre VII lors de l'étude de l'atome d'hydrogène est précisément :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V_0(\mathbf{R}) \tag{3}$$

$V_0(\mathbf{R})$ est donc déjà pris en compte dans l'hamiltonien H_0.

(ii) Le moment quadrupolaire électrique ($k = 2$) du noyau. Le potentiel correspondant vient s'ajouter au potentiel V_0 et donne un terme de l'hamiltonien hyperfin, appelé terme quadrupolaire électrique. Les résultats du Complément E_X permettent d'écrire ce terme sans difficulté ; dans le cas de l'atome d'hydrogène, il est nul car le proton, particule de spin 1/2, n'a pas de moment quadrupolaire électrique (*cf.* § 2-c-α du Complément E_X).

(iii) Les moments multipolaires électriques d'ordre $k = 4$, 6, etc. qui interviennent en principe tant que $k \leq 2I$; pour le proton, ils sont tous nuls.

Finalement, pour l'atome d'hydrogène, le potentiel (2) est effectivement le potentiel vu par l'électron [1], sans qu'il soit nécessaire de lui apporter de correction (par atome d'hydrogène, nous entendons le système électron-proton, et excluons les isotopes comme le deuterium : le noyau de ce dernier ayant un spin $I = 1$, il faudrait tenir compte d'un hamiltonien hyperfin quadrupolaire électrique ; cf. remarque (i) à la fin de ce complément).

Prenons maintenant, dans (1), les termes provenant du potentiel vecteur $\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$. Désignons par $\mathbf{M}_I$ le moment dipolaire magnétique du proton (ce dernier, pour la même raison que plus haut, ne peut avoir de moments multipolaires magnétiques d'ordre $k > 1$). On a :

$$\mathbf{A}_I(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{M}_I \times \mathbf{r}}{r^3} \tag{4}$$

L'hamiltonien hyperfin W_{hf} s'obtient alors en gardant dans (1) les termes linéaires en $\mathbf{A}_I$:

$$W_{hf} = -\frac{q}{2m_e} \left[\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) + \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P}\right] - 2\mu_B \left(\frac{\mathbf{S}}{\hbar}\right) \cdot \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) \tag{5}$$

et en remplaçant $\mathbf{A}_I$ par son expression (4) (comme W_{hf} apporte déjà une très faible correction aux niveaux d'énergie de H_0, il est en effet parfaitement légitime d'ignorer le terme du second ordre, en $\mathbf{A}_I^2$) ; c'est ce que nous allons faire dans le paragraphe suivant.

2. Forme détaillée de l'hamiltonien hyperfin

2-a. Couplage du moment magnétique du proton avec le moment orbital de l'électron

Calculons tout d'abord le premier terme de (5). On a, compte tenu de (4) :

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) + \mathbf{A}_I(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \frac{1}{R^3} + \frac{1}{R^3} (\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} \right\} \tag{6}$$

On peut appliquer les règles du produit mixte de vecteurs à des opérateurs vectoriels, tant que l'on ne change pas l'ordre de deux opérateurs ne commutant pas. Les composantes de $\mathbf{M}_I$ commutant avec $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, on a :

$$(\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}) \cdot \mathbf{P} = (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) \cdot \mathbf{M}_I = \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I \tag{7}$$

1. Nous ne nous intéressons ici qu'au potentiel à l'extérieur du noyau, où le développement en moments multipolaires est possible. A l'intérieur du noyau, on sait que le potentiel n'a pas la forme (2), ce qui entraîne un déplacement des niveaux atomiques appelé “effet de volume” ; cet effet a été étudié dans le Complément D_{XI}, et nous n'en tiendrons pas compte ici.

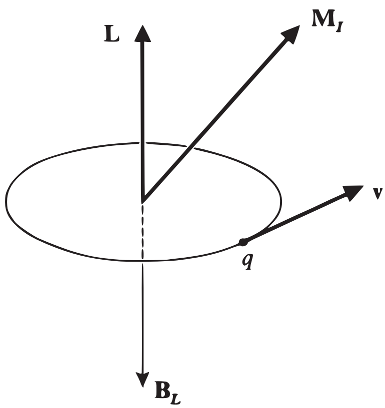


FIGURE *1 – Disposition relative du moment magnétique* $\mathbf{M}_I$ *du proton et du champ* $\mathbf{B}_L$ *créé par la boucle de courant associée au mouvement de l'électron, de charge* q *et de vitesse* $\mathbf{v}$ *(*$\mathbf{B}_L$ *est antiparallèle au moment cinétique orbital* $\mathbf{L}$ *de l'électron).*

où :

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} \tag{8}$$

est le moment cinétique orbital de l'électron. On montre facilement que :

$$\left[\mathbf{L}, \frac{1}{R^3}\right] = \mathbf{0} \tag{9}$$

(toute fonction de $|\mathbf{R}|$ est un opérateur scalaire), de sorte que :

$$\frac{1}{R^3}\left(\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}\right) \cdot \mathbf{P} = \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I}{R^3} \tag{10}$$

De même :

$$\mathbf{P} \cdot \left(\mathbf{M}_I \times \mathbf{R}\right) \frac{1}{R^3} = -\mathbf{M}_I \cdot (\mathbf{P} \times \mathbf{R})\frac{1}{R^3} = \frac{\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{L}}{R^3} \tag{11}$$

car :

$$-\mathbf{P} \times \mathbf{R} = \mathbf{L} \tag{12}$$

Pour finir, le premier terme de (5) donne à W_{hf} une contribution W_{hf}^L qui vaut :

$$W_{hf}^L = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{q}{2m_e}2\frac{\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{L}}{R^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi}2\mu_B\frac{\mathbf{M}_I \cdot (\mathbf{L}/\hbar)}{R^3} \tag{13}$$

Physiquement, ce terme correspond au couplage entre le moment magnétique nucléaire $\mathbf{M}_I$ et le champ magnétique :

$$\mathbf{B}_L = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{q\mathbf{L}}{m_e r^3}$$

créé par la boucle de courant associée à la rotation de l'électron (*cf.* Fig. 1).

Remarque:
La présence du terme en $1/R^3$ dans (13) pourrait laisser croire qu'une divergence se produit à l'origine, et que certains éléments de matrice de W_{hf}^L sont infinis. En réalité, il n'en est rien ; considérons en effet l'élément de matrice $\left\langle \varphi_{k,l,m} \mid W_{hf}^L \mid \varphi_{k',l',m'} \right\rangle$ où $|\varphi_{k,l,m}\rangle$ et $|\varphi_{k',l',m'}\rangle$ sont des états stationnaires de l'atome d'hydrogène trouvés au Chapitre VII. En représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, on a :

$$\langle \mathbf{r} \mid \varphi_{k,l,m} \rangle = \varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = R_{k,l}(r)\; Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{14}$$

avec [*cf.* Chap. VII, relation (A-28)] :

$$R_{k,l}(r) \underset{r\to 0}{\sim} C\, r^l \tag{15}$$

Compte tenu de la présence du terme en $r^2\,\mathrm{d}r$ dans l'élément de volume d'intégration, la fonction à intégrer sur r se comporte à l'origine comme $r^{l+l'+2-3} = r^{l+l'-1}$. D'autre part, la présence de l'opérateur hermitique $\mathbf{L}$ dans (13) entraîne que l'élément de matrice $\langle \varphi_{k,l,m} \mid W_{hf}^L \mid \varphi_{k',l',m'} \rangle$ est nul dès que l ou l' est nul. On a donc $l + l' \geq 2$, et $r^{l+l'-1}$ reste fini à l'origine.

2-b. Couplage avec le spin de l'électron

Nous allons voir que, pour le dernier terme de (5), les problèmes liés à la singularité à l'origine du potentiel vecteur (4) sont importants. C'est pourquoi, pour étudier ce terme, nous allons prendre un proton de dimension finie, et faire tendre son rayon vers zéro à la fin du calcul. D'ailleurs, d'un point de vue physique, on sait actuellement que le proton possède effectivement une certaine extension spatiale, et que son magnétisme est réparti dans un certain volume. Cependant, les dimensions du proton sont très petites devant le rayon de Bohr a_0 ; ceci justifie que, dans le résultat final du calcul, on fasse comme si le proton était ponctuel.

α. *Champ magnétique associé au proton*

Considérons le proton comme une particule de rayon ρ_0 (Fig. 2), placée à l'origine. La répartition du magnétisme à l'intérieur du proton crée au loin un champ $\mathbf{B}$ que l'on peut calculer en attribuant au proton un moment magnétique $\mathbf{M}_I$ que nous prendrons parallèle à Oz. Pour $r \gg \rho_0$, on obtient les composantes de $\mathbf{B}$ en calculant le rotationnel du potentiel vecteur écrit en (4) :

$$\begin{cases} B_x = \dfrac{\mu_0}{4\pi} 3 M_I \dfrac{xz}{r^5} \\ B_y = \dfrac{\mu_0}{4\pi} 3 M_I \dfrac{yz}{r^5} \\ B_z = \dfrac{\mu_0}{4\pi} M_I \dfrac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{cases} \tag{16}$$

Les expressions (16) demeurent d'ailleurs valables mêmes si r n'est pas très grand devant ρ_0. En effet, nous avons déjà souligné plus haut que le proton, étant une particule de spin 1/2, n'a pas de moment multipolaire magnétique d'ordre $k > 1$. Le champ à l'extérieur du proton est donc purement dipolaire.

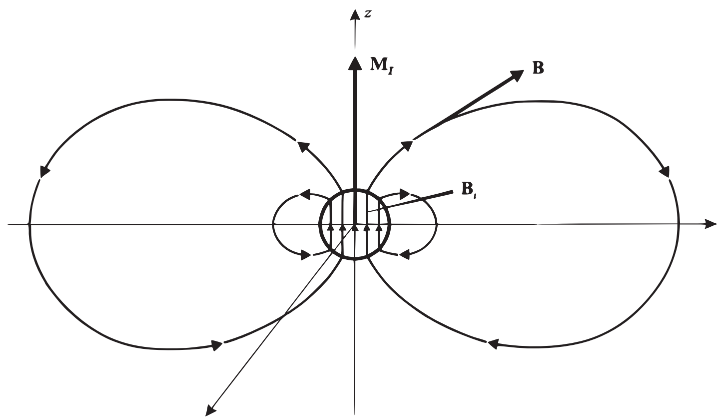


FIGURE 2 – *Champ magnétique créé par le proton. A l'extérieur du proton, le champ est celui d'un dipôle ; à l'intérieur, le champ dépend de la répartition exacte du magnétisme du proton mais on peut, en première approximation, le considérer comme uniforme. Le terme de contact correspond à l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et ce champ uniforme* $\mathbf{B}_i$*, régnant à l'intérieur du proton.*

A l'intérieur du proton, le champ magnétique dépend de la répartition exacte du magnétisme. Nous supposerons ce champ $\mathbf{B}_i$ uniforme [2] (par raison de symétrie, il est alors nécessairement parallèle à $\mathbf{M}_I$, donc à Oz).

Pour calculer le champ $\mathbf{B}_i$ à l'intérieur du proton, écrivons la nullité du flux du champ magnétique à travers une surface fermée limitée par le plan xOy et la demi-sphère supérieure de centre O et de rayon infini. Comme la décroissance de $|\mathbf{B}|$, lorsque $r \to \infty$, est en $1/r^3$, le flux à travers cette demi-sphère est nul ; donc, si $\Phi_i(\rho_0)$ désigne le flux à travers le cercle de centre O et de rayon ρ_0, dans le plan xOy, $\Phi_e(\rho_0)$ le flux à travers le reste du plan xOy, on a :

$$\Phi_i(\rho_0) + \Phi_e(\rho_0) = 0 \tag{17}$$

Les égalités (16) permettent de calculer aisément $\Phi_e(\rho_0)$, et l'on obtient :

$$\begin{aligned}\Phi_e(\rho_0) &= 2\pi \int_{\rho_0}^{+\infty} r\,\mathrm{d}r \left[-\frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{1}{r^3}\right] \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{2\pi}{\rho_0}\end{aligned} \tag{18}$$

Quant au flux $\Phi_i(\rho_0)$ de $\mathbf{B}_i$, il vaut :

$$\Phi_i(\rho_0) = \pi\rho_0^2 B_i \tag{19}$$

de sorte que (17) et (18) donnent :

$$B_i = \frac{\mu_0}{4\pi} M_I \frac{2}{\rho_0^3} \tag{20}$$

2. Le raisonnement qui va suivre se généralise cependant au cas où $\mathbf{B}_i$ varie à l'intérieur du proton [*cf.* remarque (*ii*) à la fin de ce complément].

Nous connaissons ainsi les valeurs du champ créé par le proton en tous les points de l'espace ; nous pouvons alors calculer la partie de W_{hf} relative au spin $\mathbf{S}$ de l'électron.

β. *Terme dipolaire magnétique*

Si l'on reporte (16) dans le terme $-2\mu_B\left(\frac{\mathbf{S}}{\hbar}\right)\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A}_I$ on obtient l'opérateur :

$$W_{hf}^{\text{dip}} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_B M_I}{\hbar}\left\{3Z\frac{XS_x+YS_y+ZS_z}{R^5}-\frac{S_z}{R^3}\right\} \tag{21}$$

c'est-à-dire, compte tenu du fait que $\mathbf{M}_I$ est par hypothèse parallèle à Oz :

$$W_{hf}^{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_B}{\hbar}\frac{1}{R^3}\left\{\mathbf{S}\cdot\mathbf{M}_I-3\frac{(\mathbf{S}\cdot\mathbf{R})(\mathbf{M}_I\cdot\mathbf{R})}{R^2}\right\} \tag{22}$$

Nous retrouvons ainsi l'expression de l'hamiltonien d'interaction dipôle-dipôle entre les deux moments magnétiques $\mathbf{M}_I$ et $\mathbf{M}_S = 2\mu_B\ \mathbf{S}/\hbar$ (*cf.* Complément B_{XI}, § 1).

En réalité, l'expression (16) du champ magnétique créé par le proton n'est valable que pour $r \geq \rho_0$, et (22) ne peut en principe être appliqué qu'à la partie des fonctions d'onde qui satisfait cette condition. Cependant, lorsqu'on fait tendre ρ_0 vers zéro, l'expression (22) ne donne aucune singularité à l'origine ; elle est donc valable dans tout l'espace.

Considérons en effet l'élément de matrice :

$$\left\langle\varphi_{k,l,m,\varepsilon} \mid W_{hf}^{\text{dip}} \mid \varphi_{k',l',m',\varepsilon'}\right\rangle$$

(nous ajoutons ici des indices ε et ε' aux états $\mid\varphi_{k,l,m}\rangle$ considérés plus haut de façon à repérer les valeurs propres $\varepsilon\hbar/2$ et $\varepsilon'\hbar/2$ de S_z), et plus particulièrement l'intégrale radiale qui lui correspond. A l'origine, la fonction de r à intégrer se comporte comme $r^{l+l'+2-3} = r^{l+l'-1}$; or, d'après la condition (8-c) du Complément B_{XI}, les éléments de matrice non nuls sont obtenus pour $l+l' \geq 2$; il n'y a donc aucune divergence à l'origine. A la limite où $\rho_0 \longrightarrow 0$, l'intégrale sur r devient une intégrale de 0 à l'infini, et l'expression (22) est valable dans tout l'espace.

γ. *Terme de contact*

Reportons maintenant (20) dans le dernier terme de (5), de façon à obtenir la contribution à W_{hf} du champ interne du proton. Nous obtenons ainsi un opérateur W_{hf}^c, que nous appellerons “terme de contact”, dont les éléments de matrice en représentation $\{|\varphi_{k,l,m,\varepsilon}\rangle\}$ sont :

$$\langle\varphi_{k,l,m,\varepsilon}|W_{hf}^c\,|\varphi_{k',l',m',\varepsilon'}\rangle = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_B M_I}{\hbar}\,\langle\varepsilon \mid S_z \mid \varepsilon'\rangle\,\frac{2}{\rho_0^3}\iiint_{r\leq\rho_0}\mathrm{d}^3r\ \varphi_{k,l,m}^*(\mathbf{r})\ \varphi_{k',l',m'}(\mathbf{r}) \tag{23}$$

Faisons tendre ρ_0 vers zéro ; le volume d'intégration sur r, $4\pi\rho_0^3/3$, tend vers zéro, et le second membre de (23) devient :

$$-\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_B M_I}{\hbar}\,\langle\varepsilon \mid S_z \mid \varepsilon'\rangle\,\frac{8\pi}{3}\ \varphi_{k,l,m}^*(\mathbf{r}=\mathbf{0})\ \varphi_{k',l',m'}(\mathbf{r}=\mathbf{0}) \tag{24}$$

Le terme de contact est donc donné par :

$$W_{hf}^c = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{8\pi}{3}\,\mathbf{M}_I \cdot \left(\frac{2\mu_B\mathbf{S}}{\hbar}\right)\,\delta(\mathbf{R}) \tag{25}$$

Donc, bien que le volume où règne le champ magnétique interne (20) tende vers zéro lorsque $\rho_0 \longrightarrow 0$, la valeur de W_{hf}^c reste finie, car ce champ interne tend vers l'infini comme $1/\rho_0^3$.

Remarques:

(i) Dans (25), la fonction $\delta(\mathbf{R})$ de l'opérateur $\mathbf{R}$ est simplement le projecteur :

$$\delta(\mathbf{R}) = |\mathbf{r}=\mathbf{0}\rangle\langle\mathbf{r}=\mathbf{0}| \tag{26}$$

(ii) L'élément de matrice écrit en (23) n'est différent de zéro que si $l = l' = 0$, condition nécessaire pour que $\varphi_{k,l,m}(\mathbf{r}=\mathbf{0})$ et $\varphi_{k',l',m'}(\mathbf{r}=\mathbf{0})$ ne s'annulent pas (*cf.* Chap. VII, § C-4-c-β) : le terme de contact n'intervient donc que pour les états s.

(iii) Pour étudier, au § 2-a, le couplage entre $\mathbf{M}_I$ et le moment orbital de l'électron, nous avons supposé que l'expression (4) de $\mathbf{A}_I(\mathbf{r})$ est valable dans tout l'espace, ce qui revient à ignorer que le champ $\mathbf{B}$ a en réalité la forme (20) à l'intérieur du proton. On peut se demander si cette manière de faire est correcte, et s'il n'existe pas également un terme de contact orbital dans W_{hf}^L.

En réalité, il n'en est rien. En effet, le terme en $\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}_I + \mathbf{A}_I\cdot\mathbf{P}$ conduirait, pour le champ $\mathbf{B}_i$, à un opérateur proportionnel à :

$$\mathbf{B}_i \cdot \mathbf{L} = \frac{\mu_0}{4\pi}\mathbf{M}_I \frac{2}{\rho_0^3} L_z \tag{27}$$

Calculons l'élément de matrice d'un tel opérateur en représentation $\{|\varphi_{k,l,m}\rangle\}$. La présence de l'opérateur L_z impose, comme plus haut, que $l, l' \geq 1$; la fonction radiale à intégrer entre 0 et ρ_0 se comporte alors à l'origine comme $r^{l+l'+2}$ et s'annule donc au moins aussi vite que r^4. Malgré la présence du terme en $1/\rho_0^3$ dans (27), l'intégrale entre $r = 0$ et $r = \rho_0$ s'annule donc à la limite où $\rho_0 \longrightarrow 0$.

3. Conclusion : hamiltonien de structure hyperfine

Faisons maintenant la somme des opérateurs W_{hf}^L, W_{hf}^{dip} et W_{hf}^c, et utilisons le fait que le moment dipolaire magnétique $\mathbf{M}_I$ du proton est proportionnel à son moment cinétique $\mathbf{I}$:

$$\mathbf{M}_I = g_p\mu_n\left(\frac{\mathbf{I}}{\hbar}\right) \tag{28}$$

(*cf.* § B-2-a du Chapitre XII). Nous obtenons :

$$W_{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{2\mu_B\mu_n g_p}{\hbar^2}\left\{\frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}}{R^3} + 3\frac{(\mathbf{I}\cdot\mathbf{R})(\mathbf{S}\cdot\mathbf{R})}{R^5} - \frac{\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}}{R^3} + \frac{8\pi}{3}\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}\,\delta(\mathbf{R})\right\} \tag{29}$$

Cet opérateur agit à la fois dans l'espace des états de l'électron et dans l'espace des états du proton ; on vérifie immédiatement que c'est bien l'opérateur introduit au Chapitre XII [*cf.* (B-20)].

Remarques:

(i) On peut se demander comment généraliser la formule (29) au cas d'un atome dont le noyau a un spin $I > 1/2$.

Tout d'abord, si $I = 1$, nous avons déjà noté plus haut que le noyau peut posséder un moment électrique quadrupolaire, qui ajoute sa contribution au potentiel $V_0(\mathbf{r})$ écrit en (2). Un terme hyperfin quadrupolaire électrique est donc présent dans l'hamiltonien hyperfin, en plus du terme dipolaire magnétique (29). Du fait qu'une interaction électrique n'affecte pas directement le spin électronique, ce terme quadrupolaire n'agit que sur les variables orbitales du (ou des) électron(s).

Si maintenant $I > 1$, d'autres moments multipolaires nucléaires électriques ou magnétiques sont susceptibles d'exister, d'autant plus nombreux que I a une valeur plus élevée. Les moments électriques donnent lieu à des termes hyperfins n'agissant que sur les variables électroniques orbitales, les moments magnétiques à des termes agissant sur les deux types de variables, orbitales et de spin. Pour les valeurs élevées de I, l'hamiltonien hyperfin a donc une structure compliquée. En pratique cependant, on peut dans la très grande majorité des cas se limiter aux hamiltoniens hyperfins dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. En effet, les moments multipolaires nucléaires d'ordre supérieur à deux donnent des contributions faibles aux structures hyperfines atomiques, contributions qui sont par suite difficiles à observer expérimentalement. Physiquement, ceci tient à la très petite taille des noyaux comparée à l'extension spatiale a_0 des fonctions d'onde électroniques.

(ii) L'hypothèse simplificatrice que nous avons faite sur le champ $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ créé par le proton (champ strictement uniforme à l'intérieur d'une sphère, dipolaire à l'extérieur) n'est pas essentielle : la forme (25) de l'hamiltonien dipolaire magnétique reste valable lorsque le magnétisme du noyau est réparti de façon quelconque et donne par suite au champ interne $\mathbf{B}_i(\mathbf{r})$ des variations plus compliquées (nous supposons cependant toujours ici que l'extension spatiale du noyau est négligeable devant a_0 ; *cf.* remarque suivante). Le raisonnement est de fait une généralisation directe de celui que nous avons donné dans ce complément. On considère une sphère S_ε centrée à l'origine, contenant le noyau, et de rayon $\varepsilon \ll a_0$.

Si $I = \frac{1}{2}$, le champ à l'extérieur de S_ε a la forme (16) et, comme ε est très petit devant a_0, sa contribution donne facilement les termes (13) et (22). Quant à la contribution du champ $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ à l'intérieur de S_ε, elle ne dépend que des valeurs à l'origine des fonctions d'onde électroniques et de l'intégrale de $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ dans S_ε. Compte tenu de la nullité du flux de $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ à travers toute surface fermée, l'intégrale dans S_ε de chaque composante de $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ peut être ramenée à une intégrale hors de S_ε où $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ a la forme (16) ; un calcul simple redonne alors exactement l'expression (25), qui est donc indépendante des hypothèses simplificatrices que nous avions posées.

Si $I > \frac{1}{2}$, la contribution du champ électromagnétique du noyau hors de S_ε donne les hamiltoniens hyperfins multipolaires dont il a été question dans la

remarque (i) ci-dessus. Par contre, on montre aisément que la contribution du champ dans S_ε ne donne lieu à aucun terme nouveau : seul le dipôle magnétique possède un terme de contact.

(iii) Tous les raisonnements effectués jusqu'ici supposent totalement négligeables les dimensions du noyau comparées à celles des fonctions d'onde électroniques (nous avons pris la limite $\rho_0/a_0 \to 0$). Cette hypothèse n'est évidemment pas parfaitement réalisée, en particulier pour les atomes lourds dont le noyau a une extension spatiale relativement grande. Si l'on étudie ces "effets de volume" (en gardant par exemple les termes d'ordre le plus bas en ρ_0/a_0), on voit apparaître une série de nouveaux termes dans l'hamiltonien d'interaction électron-noyau. Nous avons déjà rencontré dans le Complément D_{XI} ce type d'effet lorsque nous avons étudié les effets de la répartition radiale de la charge du noyau (moment multipolaire nucléaire d'ordre $k = 0$). Des phénomènes analogues se produisent en ce qui concerne la répartition spatiale du magnétisme nucléaire, et se manifestent par des modifications des différents termes de l'hamiltonien hyperfin (29). En particulier, un nouveau terme vient s'ajouter au terme de contact (25) lorsque les fonctions d'onde électroniques varient de façon non négligeable à l'intérieur du noyau. Ce nouveau terme n'est pas simplement proportionnel à $\delta(\mathbf{R})$, ni au moment magnétique total du noyau ; il dépend de la répartition spatiale du magnétisme nucléaire. D'un point de vue pratique, l'intérêt d'un tel terme est qu'il permet, grâce à des mesures de précision des structures hyperfines des atomes lourds, d'obtenir des informations sur les variations du magnétisme dans le volume des noyaux correspondants.

Références et conseils de lecture :

Hamiltonien hyperfin incluant l'interaction électrique quadrupolaire : Abragam (14.1), Chap. VI ; Kuhn (11.1), Chap. VI, § B ; Sobel'man (11.12), Chap. 6.

Complément B_{XII}

Calcul des valeurs moyennes de l'hamiltonien de structure fine dans les états $1s$, $2s$ et $2p$

1	Calcul de $\langle 1/R \rangle$, $\langle 1/R^2 \rangle$ et $\langle 1/R^3 \rangle$	1289
2	Valeurs moyennes $\langle W_{mv} \rangle$	1291
3	Valeurs moyennes $\langle W_D \rangle$	1292
4	Calcul du coefficient ξ_{2p} associé à W_{SO} dans le niveau $2p$	1292

Pour l'atome d'hydrogène, l'hamiltonien de structure fine W_f est la somme de trois termes :

$$W_f = W_{mv} + W_{SO} + W_D \tag{1}$$

qui ont été étudiés en détail dans le § B-1 du Chapitre XII.

Le but de ce complément est de donner le calcul des valeurs moyennes de ces trois opérateurs pour les états $1s$, $2s$ et $2p$ de l'atome d'hydrogène, calcul qui a été omis dans le Chapitre XII dans un but de simplification. Commençons pour cela par calculer les valeurs moyennes $\langle 1/R \rangle$, $\langle 1/R^2 \rangle$ et $\langle 1/R^3 \rangle$ dans ces états.

1. Calcul de $\langle 1/R \rangle$, $\langle 1/R^2 \rangle$ et $\langle 1/R^3 \rangle$

La fonction d'onde associée à un état stationnaire de l'atome d'hydrogène s'écrit (*cf.* Chap. VII, § C).

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \tag{2}$$

$Y_l^m(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique ; les fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ correspondant aux états $1s$, $2s$ et $2p$ ont pour expression :

$$\begin{cases} R_{1,0}(r) = 2(a_0)^{-3/2}\, \mathrm{e}^{-r/a_0} \\ R_{2,0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \dfrac{r}{2a_0}\right) \mathrm{e}^{-r/2a_0} \\ R_{2,1}(r) = (2a_0)^{-3/2}(3)^{-1/2}\, \dfrac{r}{a_0}\, \mathrm{e}^{-r/2a_0} \end{cases} \tag{3}$$

a_0 étant le rayon de Bohr :

$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e q^2} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \tag{4}$$

Les Y_l^m sont normées en tant que fonctions de θ et φ, de sorte que la valeur moyenne $\langle R^q \rangle$ de la puissance $q$ème (q étant un entier positif ou négatif) de l'opérateur R associé à $r = |\mathbf{r}|$ dans l'état $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ s'écrit [1] :

$$\langle R^q \rangle_{n,l,m} = \int_0^\infty r^{q+2} \left| R_{n,l}(r) \right|^2 \, \mathrm{d}r \tag{5}$$

1. Bien sûr, cette valeur moyenne n'existe que pour les valeurs de q qui rendent l'intégrale (5) convergente.

Elle ne dépend donc pas de m. Si l'on reporte (3) dans (5), on voit apparaître des intégrales de la forme :

$$I(k,p) = \int_0^\infty r^k \mathrm{e}^{-p\mathbf{r}/a_0}\,\mathrm{d}r \tag{6}$$

où p et k sont des nombres entiers ; nous allons supposer ici que $k \geq 0$, c'est-à-dire $q \geq -2$. Une intégration par parties donne alors immédiatement :

$$\begin{aligned} I(k,p) &= \left[-\frac{a_0}{p}\mathrm{e}^{-p\mathbf{r}/a_0}\,r^k\right]_0^\infty + \frac{ka_0}{p}\int_0^\infty r^{k-1}\mathrm{e}^{-p\mathbf{r}/a_0}\,\mathrm{d}r \\ &= \frac{ka_0}{p}I(k-1,p) \end{aligned} \tag{7}$$

Comme par ailleurs :

$$I(0,p) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-p\mathbf{r}/a_0}\,\mathrm{d}r = \frac{a_0}{p} \tag{8}$$

on obtient, par récurrence :

$$I(k,p) = k!\left(\frac{a_0}{p}\right)^{k+1} \tag{9}$$

Appliquons maintenant ce résultat aux valeurs moyennes cherchées. Il vient :

$$\begin{aligned} \langle 1/R\rangle_{1s} &= \frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r\,\mathrm{e}^{-2\mathbf{r}/a_0}\,\mathrm{d}r \\ &= \frac{4}{a_0^3}I(1,2) = \frac{1}{a_0} \end{aligned} \tag{10a}$$

$$\begin{aligned} \langle 1/R\rangle_{2s} &= \frac{4}{8a_0^3}\int_0^\infty r\left[1-\frac{r}{2a_0}\right]^2 \mathrm{e}^{-\mathbf{r}/a_0}\,\mathrm{d}r \\ &= \frac{1}{2a_0^3}\left[I(1,1) - \frac{1}{a_0}I(2,1) + \frac{1}{4a_0^2}I(3,1)\right] \\ &= \frac{1}{4a_0} \end{aligned} \tag{10b}$$

$$\begin{aligned} \langle 1/R\rangle_{2p} &= \frac{1}{8a_0^3}\frac{1}{3}\int_0^\infty r\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \mathrm{e}^{-\mathbf{r}/a_0}\,\mathrm{d}r \\ &= \frac{1}{24a_0^5}I(3,1) = \frac{1}{4a_0} \end{aligned} \tag{10c}$$

De même :

$$\langle 1/R^2\rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3}I(0,2) = \frac{2}{a_0^2} \tag{11a}$$

$$\langle 1/R^2\rangle_{2s} = \frac{1}{2a_0^3}\left[I(0,1) - \frac{1}{a_0}I(1,1) + \frac{1}{4a_0^2}I(2,1)\right] = \frac{1}{4a_0^2} \tag{11b}$$

$$\langle 1/R^2\rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5}I(2,1) = \frac{1}{12a_0^2} \tag{11c}$$

Pour la valeur moyenne de $1/R^3$, on voit aisément qu'elle n'a pas de sens pour les états $1s$ et $2s$ [l'intégrale (5) étant divergente]. Pour l'état $2p$, elle vaut :

$$\langle 1/R^3 \rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5} I(1,1) = \frac{1}{24a_0^3} \tag{12}$$

2. Valeurs moyennes $\langle W_{mv} \rangle$

Soit :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V \tag{13}$$

l'hamiltonien de l'électron soumis au potentiel coulombien. On a :

$$\mathbf{P}^4 = 4m_e^2 \left[H_0 - V\right]^2 \tag{14a}$$

avec :

$$V = -\frac{e^2}{R} \tag{14b}$$

de sorte que :

$$W_{mv} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[H_0 - V\right]^2 \tag{15}$$

Prenons la valeur moyenne des deux membres de cette expression dans un état $|\varphi_{n,l,m}\rangle$. Les opérateurs H_0 et V étant hermitiques, il vient :

$$\langle W_{mv} \rangle_{n,l,m} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[(E_n)^2 + 2E_n\, e^2 \langle 1/R \rangle_{n,l} + e^4 \langle 1/R^2 \rangle_{n,l}\right] \tag{16}$$

Dans cette expression, on a posé :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{1}{2n^2}\alpha^2 m_e c^2 \tag{17}$$

où :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \tag{18}$$

est la constante de structure fine.

Appliquons l'égalité (16) au cas de l'état $1s$. Il vient, compte tenu de (10a) et (11a) :

$$\langle W_{mv} \rangle_{1s} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[\frac{1}{4}\alpha^4 m_e^2 c^4 - \alpha^2 m_e c^2 \frac{e^2}{a_0} + 2\frac{e^4}{a_0^2}\right] \tag{19}$$

c'est-à-dire, puisque d'après (4) et (18), $e^2/a_0 = \alpha^2 m_e c^2$:

$$\langle W_{mv} \rangle_{1s} = -\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \left[\frac{1}{4} - 1 + 2\right] = -\frac{5}{8}\alpha^4 m_e c^2 \tag{20}$$

Le même type de calcul conduit pour le niveau $2s$ à :

$$\langle W_{mv}\rangle_{2s} = -\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \left[\left(\frac{1}{8}\right)^2 - 2\frac{1}{8}\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right] = -\frac{13}{128}\alpha^4 m_e c^2 \tag{21}$$

et pour le niveau $2p$, à :

$$\langle W_{mv}\rangle_{2p} = -\frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \left[\left(\frac{1}{8}\right)^2 - 2\frac{1}{8}\frac{1}{4} + \frac{1}{12}\right] = -\frac{7}{384}\alpha^4 m_e c^2 \tag{22}$$

3. Valeurs moyennes $\langle W_D\rangle$

Compte tenu de (14b) et du fait que $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$, la valeur moyenne de W_D dans l'état $|\varphi_{n,l,m}\rangle$ s'écrit [voir aussi la formule (B-14) du Chapitre XII] :

$$\langle W_D\rangle_{n,l,m} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}4\pi e^2 \left|\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}=\mathbf{0})\right|^2 \tag{23}$$

Cette expression s'annule si $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}=\mathbf{0}) = 0$, c'est-à-dire si $l \neq 0$. Donc :

$$\langle W_D\rangle_{2p} = 0 \tag{24a}$$

Pour les niveaux $1s$ et $2s$, on obtient, en utilisant (2), (23), et le fait que $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$:

$$\langle W_D\rangle_{1s} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\, e^2 \left|R_{1,0}(0)\right|^2 = \frac{1}{2}\alpha^4 m_e c^2 \tag{24b}$$

ainsi que :

$$\langle W_D\rangle_{2s} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\, e^2 \left|R_{2,0}(0)\right|^2 = \frac{1}{16}\alpha^4 m_e c^2 \tag{24c}$$

4. Calcul du coefficient ξ_{2p} associé à W_{SO} dans le niveau $2p$

Dans le § C-2-c-β du Chapitre XII, nous avons défini le coefficient :

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\int_0^\infty \frac{\left|R_{2,1}(r)\right|^2}{r}\mathrm{d}r \tag{25}$$

D'après (3), il vient :

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\frac{1}{24a_0^5}I(1,1) \tag{26}$$

L'égalité (9) donne alors :

$$\xi_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2c^2}\frac{1}{24a_0^3} = \frac{1}{48\hbar^2}\alpha^4 m_e c^2 \tag{27}$$

Références

Plusieurs intégrales radiales hydrogénoïdes sont données dans Bethe et Salpeter, *cf.* Ref. (11.10).

Complément C_{XII}

Structure hyperfine et effet Zeeman du muonium et du positronium

1 Structure hyperfine du niveau fondamental $1s$ 1293
2 Effet Zeeman du niveau fondamental $1s$ 1294
2-a Hamiltonien Zeeman 1294
2-b Energie des états stationnaires 1295
2-c Diagramme Zeeman du muonium 1296
2-d Diagramme Zeeman du positronium 1297

Dans le Complément A_{VII}, nous avons étudié quelques systèmes hydrogénoïdes constitués, comme l'atome d'hydrogène, de deux particules de charges opposées qui s'attirent électrostatiquement. Parmi ces systèmes, deux sont particulièrement intéressants : le muonium (qui comprend un électron e^- et un muon positif μ^+) et le positronium (qui comprend un électron e^- et un positron e^+). Leur importance tient au fait que les diverses particules qui entrent en jeu, (l'électron, le positron et le muon) ne sont pas directement sensibles aux interactions fortes (alors que c'est le cas pour le proton). L'étude théorique et expérimentale du muonium et du positronium permet donc de vérifier de façon très directe la validité de l'électrodynamique quantique.

Des renseignements très précis que l'on possède actuellement sur ces deux systèmes proviennent de l'étude de la structure hyperfine de leur niveau fondamental $1s$ [les raies optiques reliant l'état fondamental $1s$ aux divers niveaux excités ont été observées expérimentalement, *cf.* ref. (11.25)]. Cette structure hyperfine résulte, comme pour l'atome d'hydrogène, des interactions magnétiques entre les spins des deux particules. Nous nous proposons de décrire dans ce complément quelques caractéristiques intéressantes de la structure hyperfine et de l'effet Zeeman du muonium et du positronium.

1. Structure hyperfine du niveau fondamental $1s$

Soit $\mathbf{S}_1$ le spin de l'électron, $\mathbf{S}_2$ celui de l'autre particule (le muon ou le positron, qui sont tous deux des particules de spin 1/2). La dégénérescence du niveau fondamental $1s$ est donc, comme pour l'hydrogène, égale à 4.

On peut utiliser la théorie des perturbations stationnaires pour étudier l'effet, sur le niveau fondamental $1s$, des interactions magnétiques entre $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$. Le calcul est très analogue à celui du § D du Chapitre XII ; on est ramené à un problème de deux spins 1/2 couplés par une interaction de la forme :

$$\mathcal{A}\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{1}$$

où $\mathcal{A}$ est une constante qui dépend du système étudié. Nous désignerons par $\mathcal{A}_H$, $\mathcal{A}_M$, $\mathcal{A}_P$ les trois valeurs de $\mathcal{A}$ correspondant respectivement à l'hydrogène, au muonium et au positronium.

On peut prévoir aisément que :

$$\mathcal{A}_H < \mathcal{A}_M < \mathcal{A}_P \tag{2}$$

En effet, le moment magnétique de la particule (2) est d'autant plus grand que la masse de cette particule est plus petite ; or le positron est environ 200 fois plus léger que le muon, lequel est près de 10 fois plus léger que le proton.

Remarque:

La théorie du Chapitre XII est insuffisante lorsqu'on veut étudier de façon extrêmement précise la structure hyperfine de l'hydrogène, du muonium et du positronium. En particulier, l'hamiltonien hyperfin W_{hf} donné dans le § B-2 de ce chapitre ne décrit qu'une partie des interactions existant entre les deux particules (1) et (2). Par exemple, le fait que l'électron et le positron soient antiparticules l'un de l'autre (ils peuvent s'annihiler en donnant naissance à des photons) est responsable d'un couplage supplémentaire entre l'électron et le positron, qui n'a pas d'équivalent pour l'hydrogène et le muonium. De plus, il faut tenir compte d'une série de corrections (relativistes, radiatives, effets de recul, etc.) dont le calcul est compliqué et relève de l'électrodynamique quantique. Enfin, pour l'hydrogène, interviennent également des corrections nucléaires liées à la structure et à la polarisabilité du proton. On peut cependant montrer que la forme (1) du couplage entre $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ demeure valable, la constante $\mathcal{A}$ étant donnée par une expression beaucoup plus compliquée que la formule (D-8) du Chapitre XII. C'est précisément la confrontation entre la valeur théorique de $\mathcal{A}$ et les résultats expérimentaux qui constitue tout l'intérêt des systèmes hydrogénoïdes étudiés dans ce complément.

Les états propres de $\mathcal{A}\ \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ sont les états $|F, m_F\rangle$, où F et m_F sont les nombres quantiques relatifs au moment cinétique total :

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \tag{3}$$

Comme pour l'atome d'hydrogène, F peut prendre deux valeurs, $F = 1$ et $F = 0$. Les deux multiplicités $F = 1$ et $F = 0$ ont des énergies respectivement égales à $\mathcal{A}\hbar^2/4$ et $-3\mathcal{A}\hbar^2/4$. L'intervalle $\mathcal{A}\hbar^2$ qui les sépare donne la structure hyperfine du niveau fondamental $1s$. Exprimé en MHz, cet intervalle vaut :

$$\frac{\hbar}{2\pi}\mathcal{A}_M = 4\,463{,}317 \pm 0{,}021 \text{ MHz} \qquad \text{pour le muonium} \tag{4}$$

et :

$$\frac{\hbar}{2\pi}\mathcal{A}_P = 203\,403 \pm 12 \text{ MHz} \qquad \text{pour le positronium} \tag{5}$$

2. Effet Zeeman du niveau fondamental $1s$

2-a. Hamiltonien Zeeman

Si l'on applique un champ statique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz, il faut ajouter, à l'hamiltonien hyperfin (1), l'hamiltonien Zeeman qui décrit le couplage avec $\mathbf{B}_0$ des moments magnétiques :

$$\mathbf{M}_1 = \gamma_1 \mathbf{S}_1 \tag{6}$$

et :

$$\mathbf{M}_2 = \gamma_2 \mathbf{S}_2 \tag{7}$$

des deux spins, de rapports gyromagnétiques γ_1 et γ_2. Si l'on pose :

$$\omega_1 = -\gamma_1 B_0 \tag{8}$$

$$\omega_2 = -\gamma_2 B_0 \tag{9}$$

cet hamiltonien Zeeman s'écrit :

$$\omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z} \tag{10}$$

Dans le cas de l'hydrogène, le moment magnétique du proton est très petit devant celui de l'électron. Nous nous sommes servis de cette propriété au § E-1 du Chapitre XII pour négliger le couplage Zeeman du proton devant celui de l'électron[1]. Une telle approximation est moins justifiée pour le muonium car le moment magnétique du muon est plus grand que celui du proton. Nous tiendrons donc compte des deux termes de (10). Pour le positronium, ils ont d'ailleurs même importance : l'électron et le positron ont en effet des masses égales et des charges opposées, de sorte que :

$$\gamma_1 = -\gamma_2 \qquad \text{(positronium)} \tag{11}$$

soit encore :

$$\omega_1 = -\omega_2 \qquad \text{(positronium)} \tag{12}$$

2-b. Energie des états stationnaires

Lorsque B_0 n'est pas nul il faut, pour trouver l'énergie des états stationnaires, diagonaliser la matrice représentant l'hamiltonien total :

$$\mathcal{A}\, \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \omega_1 S_{1z} + \omega_2 S_{2z} \tag{13}$$

dans une base orthonormée a priori quelconque ; nous allons utilier la base $\{|F, m_F\rangle\}$ et ranger ses quatre vecteurs de base dans l'ordre :

$$|1,1\rangle,\ |1,-1\rangle,\ |1,0\rangle,\ |0,0\rangle$$

Des calculs très analogues à ceux du § E-4 du Chapitre XII conduisent alors à la matrice suivante :

$$\left(\begin{array}{cc|cc} \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \frac{\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \frac{\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2) & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} & \frac{\hbar}{2}(\omega_1-\omega_2) \\ 0 & 0 & \frac{\hbar}{2}(\omega_1-\omega_2) & -\frac{3\mathcal{A}\hbar^2}{4} \end{array}\right) \tag{14}$$

1. Rappelons que le rapport gyromagnétique du spin de l'électron est $\gamma_1 = 2\mu_B/\hbar$ (où μ_B est le magnéton de Bohr), de sorte que si l'on pose $\omega_0 = -\mu_B B_0/\hbar$ (pulsation de Larmor), la constante ω_1 définie en (8) est égale à $2\omega_0$ (c'est d'ailleurs la notation utilisée dans le § E du Chapitre XII ; pour retrouver les résultats de ce paragraphe il suffit donc, dans le présent complément, de remplacer ω_1 par $2\omega_0$ et ω_2 par 0).

La matrice (14) se décompose en deux sous-matrices 1×1 et une sous-matrice 2×2. Deux valeurs propres sont donc évidentes :

$$\begin{cases} E_1 = \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \dfrac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2) & (15) \\ E_2 = \dfrac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \dfrac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2) & (16) \end{cases}$$

Elles correspondent respectivement aux états $|1,1\rangle$ et $|1,-1\rangle$, qui coïncident d'ailleurs avec les états $|+,+\rangle$ et $|-,-\rangle$ de la base $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$ des états propres communs à S_{1z} et S_{2z}. Les deux autres valeurs propres s'obtiennent en diagonalisant la sous-matrice 2×2. restante. Elles valent :

$$E_3 = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{4}(\omega_1 - \omega_2)^2} \tag{17}$$

$$E_4 = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{4}(\omega_1 - \omega_2)^2} \tag{18}$$

Elles correspondent respectivement, en champ faible, aux états $|1,0\rangle$ et $|0,0\rangle$, en champ fort aux états $|+,-\rangle$ et $|-,+\rangle$.

2-c. Diagramme Zeeman du muonium

Les seules différences avec les résultats du § E-4 du Chapitre XII proviennent de ce que nous tenons compte ici du couplage Zeeman de la particule (2). Ces différences n'apparaissent qu'en champ suffisamment élevé.

Pour simplifier la discussion, nous supposons que $\omega_1 \geq \omega_2$ (le cas inverse ne présente aucune difficulté particulière). Etudions donc la forme que prennent les énergies E_3 et E_4 lorsque $\hbar(\omega_1 - \omega_2) \gg \mathcal{A}\hbar^2$. Dans ce cas :

$$E_3 \simeq -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \frac{\hbar}{2}(\omega_1 - \omega_2) \tag{19}$$

$$E_4 \simeq -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \frac{\hbar}{2}(\omega_1 - \omega_2) \tag{20}$$

Comparons alors (19) avec (15), (20) avec (16). On voit qu'en champ fort les niveaux d'énergie ne sont plus représentés par des droites parallèles deux à deux comme c'était le cas dans le § E-3 du Chapitre XII. Les asymptotes des niveaux E_1 et E_3 ont pour pentes respectives $-\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)$ et $-\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)$, celles des niveaux E_2 et E_4, $\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)$ et $\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)$. Comme les deux particules (1) et (2) ont des charges opposées, γ_1 et γ_2 sont de signe contraire ; par conséquent, en champ suffisamment élevé, le niveau E_3 (auquel correspond alors l'état $|+,-\rangle$) passe au-dessus du niveau E_1 (état $|+,+\rangle$), puisqu'il a une pente $-\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)$ supérieure à $-\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)$.

La distance entre les deux niveaux E_1 et E_3 varie donc de la façon suivante en fonction de B_0 (*cf.* Fig. 1) : elle croît à partir de 0, passe par un maximum pour la valeur de B_0 qui annule la dérivée de :

$$E_1 - E_3 = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2} + f(B_0) \tag{21}$$

avec :

$$f(B_0) = -\frac{\hbar}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)B_0 - \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \frac{\hbar^2 B_0^2}{4}(\gamma_1 - \gamma_2)^2} \tag{22}$$

s'annule de nouveau, puis croît indéfiniment. Quant à la distance entre les niveaux E_2 et E_4, elle décroît à partir de la valeur $\mathcal{A}\hbar^2$, passe par un minimum pour la valeur de B_0 qui annule la dérivée de :

$$E_2 - E_4 = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2} - f(B_0) \tag{23}$$

puis croît indéfiniment.

Comme c'est la même fonction $f(B_0)$ qui intervient dans (21) et (23), on en déduit que, pour la même valeur de B_0 [celle qui annule la dérivée de $f(B_0)$], la distance entre les niveaux E_1 et E_3 d'une part, E_2 et E_4 d'autre part passe par un extremum. Cette propriété a été utilisée récemment pour améliorer la précision des déterminations expérimentales de la structure hyperfine du muonium.

En stoppant des muons polarisés (par exemple dans l'état $|+\rangle$) dans une cible de gaz rare, on prépare en champ fort des atomes de muonium préférentiellement dans les états $|+,+\rangle$ et $|-,+\rangle$. Si l'on applique alors simultanément deux champs de radiofréquence dont les fréquences sont voisines de $(E_1 - E_3)/\hbar$ et $(E_2 - E_4)/\hbar$, on induit des transitions résonnantes de $|+,+\rangle$ vers $|+,-\rangle$ et de $|-,+\rangle$ vers $|-,-\rangle$ (flèches de la Figure 1). Ce sont ces transitions que l'on détecte expérimentalement car elles correspondent à un basculement du spin du muon qui se traduit par un changement de l'anisotropie des positrons émis lors de la désintégration β des muons. Si l'on opère dans un champ B_0 tel que la dérivée de $f(B_0)$ soit nulle, les inhomogénéités du champ statique, qui peuvent éventuellement exister d'un point à l'autre du récipient contenant le gaz rare, ne sont pas gênantes car les fréquences de résonance du muonium $(E_1 - E_3)/h$ et $(E_2 - E_4)/h$ ne sont pas sensibles au premier ordre à une variation de B_0 [référence (11.24)].

Remarque:

On obtient, pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, un diagramme Zeeman analogue à celui de la Figure 1 lorsqu'on tient compte du couplage Zeeman entre le spin du proton et le champ $\mathbf{B}_0$.

2-d. Diagramme Zeeman du positronium

Si l'on fait $\omega_1 = -\omega_2$ (cette propriété est une conséquence directe du fait que le positron est l'antiparticule de l'électron) dans les formules (15) et (16), on voit que les niveaux E_1 et E_2 sont indépendants de B_0 :

$$E_1 = E_2 = \frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} \tag{24}$$

En revanche, on obtient à partir de (17) et (18) :

$$E_3 = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} + \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2\gamma_1^2 B_0^2} \tag{25}$$

$$E_4 = -\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{4} - \sqrt{\left(\frac{\mathcal{A}\hbar^2}{2}\right)^2 + \hbar^2\gamma_1^2 B_0^2} \tag{26}$$

Le diagramme Zeeman du positronium a donc l'allure représentée sur la Figure 2. Il est constitué de deux droites confondues et parallèles à l'axe B_0 et d'une hyperbole.

En fait, le positronium n'est pas stable. Il se désintègre en émettant des photons. En champ nul, on peut montrer par des considérations de symétrie que l'état $F = 0$ (état singulet du spin, ou encore "parapositronium") se désintègre en émettant deux photons. Sa durée de vie est de l'ordre de $\tau_0 \simeq 1{,}25\,10^{-10}$ s. Par contre, l'état $F = 1$ (état triplet de spin, ou encore "orthopositronium") ne peut se désintégrer qu'en émettant trois photons (la transition vers un état final à deux photons étant interdite) ; ce processus est beaucoup moins probable et la durée de vie du triplet beaucoup plus longue, de l'ordre de $\tau_1 \simeq 1{,}4\,10^{-7}$ s.

Lorsqu'on applique un champ statique, les niveaux E_1 et E_2 conservent la même durée de vie car les états propres correspondants ne dépendent pas de B_0. Par contre, l'état $|1,0\rangle$ est "contaminé" par l'état $|0,0\rangle$, et réciproquement. Des calculs analogues à ceux du Complément H_{IV} permettent alors de montrer que la durée de vie du niveau E_3 est raccourcie par rapport à la valeur τ_1 qu'elle a en champ nul (celle du niveau E_4 est allongée par rapport à la valeur τ_0) : les atomes de positronium dans l'état E_3 ont alors une certaine probabilité de se désintégrer par émission de deux photons.

Cette inégalité entre les durées de vie des trois états d'énergies E_1, E_2, E_3 lorsque B_0 est non nul est à la base des méthodes de détermination de la structure hyperfine du positronium. La formation des atomes de positronium par capture d'un positron par un électron peuple en général de façon égale les quatre états d'énergies E_1, E_2, E_3, E_4. Dans un champ B_0 non nul, les deux états E_1 et E_2 se désintègrent moins vite que l'état E_3, de sorte qu'en régime permanent ils sont plus peuplés que ce dernier. Si l'on applique alors un champ de radiofréquence oscillant à la fréquence $(E_3 - E_1)/h = (E_3 - E_2)/h$, on induit des transitions résonnantes des états E_1 et E_2 vers l'état E_3 (flèche de la Figure 2). On augmente ainsi le taux de désintégration par émission de deux photons, ce qui permet de détecter le passage à la résonance lorsque (B_0 étant fixé) on fait varier la fréquence du champ oscillant. La détermination de $E_3 - E_1$ pour une valeur donnée de B_0 permet alors de remonter à la constante $\mathcal{A}$ grâce aux formules (24) et (25).

On pourrait également induire en champ nul des transitions résonnantes entre les multiplicités $F = 1$ et $F = 0$ qui sont inégalement peuplées. Cependant, la fréquence de résonance correspondante, donnée en (5), est élevée et peu commode à réaliser expérimentalement. C'est pourquoi l'on préfère généralement utiliser la transition "basse fréquence" représentée par la flèche de la Figure 2.

Références et conseils de lecture :

Voir la sous-section "Atomes exotiques" de la section 11 de la bibliographie. L'annihilation du positronium est discutée dans Feynman III (1.2), § 18-3.

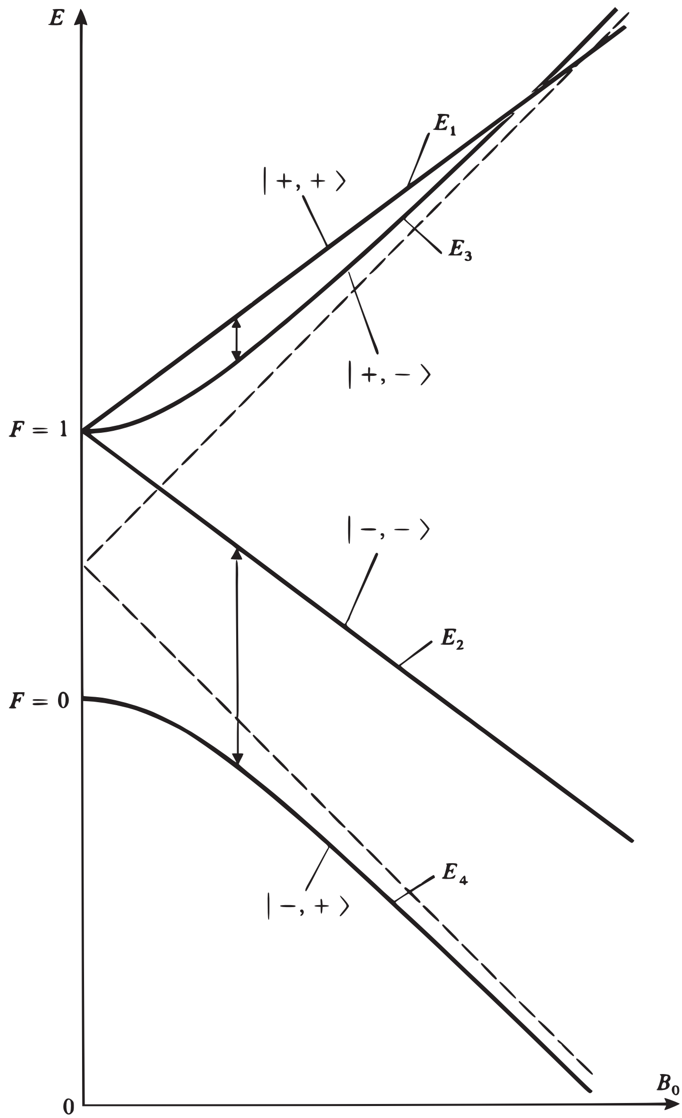


FIGURE *1 – Diagramme Zeeman du niveau fondamental* 1*s du muonium. Comme on ne néglige pas ici le couplage Zeeman entre le moment magnétique du muon et le champ statique* $\mathbf{B}_0$*, les deux droites (correspondant en champ fort à une même orientation du spin électronique mais à deux orientations différentes du spin du muon) ne sont plus parallèles comme c'était le cas pour l'hydrogène (le diagramme Zeeman de la Figure 9 du Chapitre XII est tracé en négligeant la pulsation de Larmor* ω_n *du proton). Pour une même valeur du champ statique* B_0*, l'écart entre les niveaux* E_1 *et* E_3 *d'une part, entre les niveaux* E_2 *et* E_4 *d'autre part, passe par une valeur extrêmale ; les flèches représentent les transitions étudiées expérimentalement pour cette valeur du champ* $\mathbf{B}_0$*.*

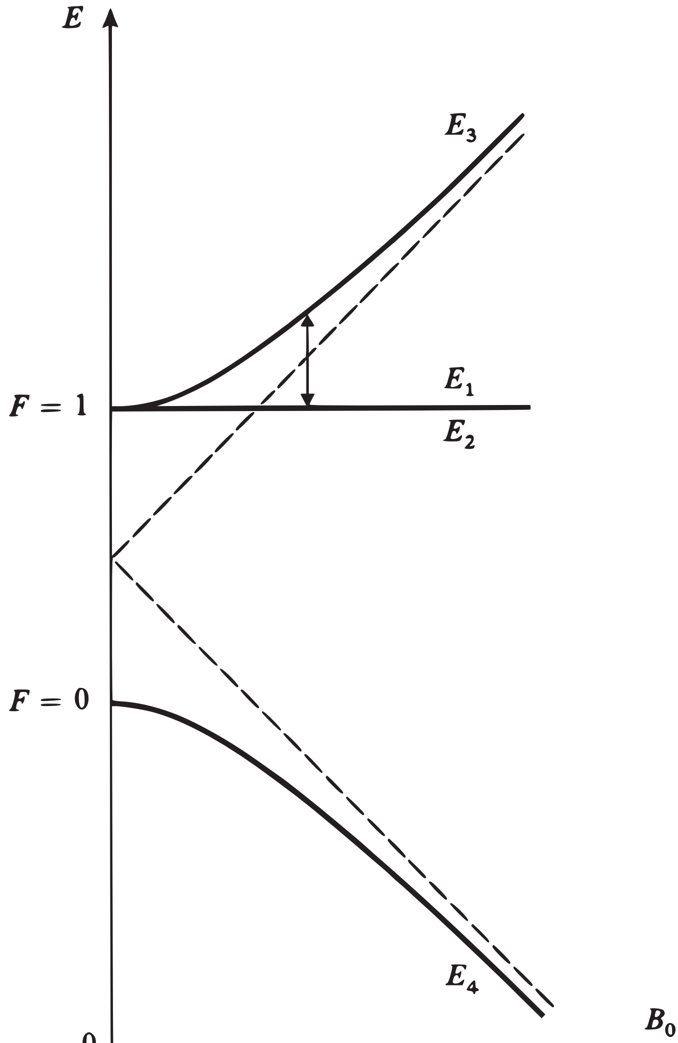


FIGURE *2* – *Diagramme Zeeman du niveau fondamental* 1*s du positronium. Comme pour l'hydrogène et le muonium, ce diagramme est constitué d'une hyperbole et de deux droites. Cependant, comme les rapports gyromagnétiques de l'électron et du positron sont exactement opposés, les deux droites ont une pente nulle et sont par suite confondues (dans les deux états d'énergie* E_1 *et* E_2 *correspondants, le moment magnétique global est nul, car les spins de l'électron et du positron sont parallèles). La flèche représente la transition étudiée expérimentalement.*

Complément D_{XII}

Influence du spin électronique sur l'effet Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène

1	**Introduction**	**1301**
2	**Diagrammes Zeeman des niveaux** $1s$ **et** $2s$	**1302**
3	**Diagramme Zeeman du niveau** $2p$	**1302**
4	**Effet Zeeman de la raie de résonance**	**1305**
4-a	Position du problème	1305
4-b	Composantes Zeeman en champ faible	1306
4-c	Composantes Zeeman en champ fort	1307

1. Introduction

Les conclusions du Complément D_{VII} relatives à l'effet Zeeman de la raie de résonance du spectre de l'atome d'hydrogène (transition $1s \leftrightarrow 2p$) doivent être modifiées pour tenir compte du spin de l'électron et des interactions magnétiques supplémentaires auxquelles il donne naissance. C'est ce que nous nous proposons de faire dans ce complément, en utilisant les résultats obtenus au Chapitre XII.

Pour simplifier la discussion, nous négligerons les effets liés au spin du noyau (qui sont beaucoup plus petits que ceux liés au spin de l'électron). Nous ne tiendrons donc pas compte du couplage hyperfin W_{hf} (Chap. XII, § B-2) et prendrons l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = H_0 + W_f + W_Z \tag{1}$$

H_0 est l'hamiltonien électrostatique étudié au Chapitre VII (§ C), W_f la somme des termes de structure fine (Chap. XII, § B-1) :

$$W_f = W_{mv} + W_D + W_{SO} \tag{2}$$

et W_Z l'hamiltonien Zeeman (Chap. XII, § E-1) décrivant l'interaction de l'atome avec un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz :

$$W_Z = \omega_0(L_z + 2S_z) \tag{3}$$

où la pulsation de Larmor ω_0 est donnée par :

$$\omega_0 = -\frac{q}{2m_e}B_0 \tag{4}$$

[nous négligerons ω_n devant ω_0 ; voir formule (E-4) du Chapitre XII].

La recherche des valeurs propres et vecteurs propres de H s'effectue suivant une méthode analogue à celle du § E du Chapitre XII : W_f et W_Z sont traités comme des perturbations de H_0. Bien qu'ayant même énergie non perturbée, les multiplicités $2s$ et $2p$ peuvent être étudiées séparément car elles ne sont reliées

entre elles ni par W_f (Chap. XII, § C-2-a-β), ni par W_Z. Dans ce complément, le champ magnétique $\mathbf{B}_0$ sera qualifié de faible ou fort suivant que W_Z est petit ou grand devant W_f. Notons bien que les champs magnétiques considérés ici comme “faibles” sont tels que W_Z soit petit devant W_f, mais grand devant W_{hf} que nous avons négligé ; ces “champs faibles” sont donc considérablement plus intenses que ceux que nous avons envisagés au § E du Chapitre XII.

Une fois que les états propres et valeurs propres de H ont été ainsi obtenus, il est possible d’étudier l’évolution des valeurs moyennes des trois composantes du moment dipolaire électrique de l’atome. Un calcul analogue ayant été déjà fait en détail dans le Complément D_{VII}, nous ne le reprendrons pas ici ; nous nous contenterons d’indiquer, en champ faible et en champ fort, les fréquences et les états de polarisation des diverses composantes Zeeman de la raie de résonance de l’hydrogène (raie Lyman α).

2. Diagrammes Zeeman des niveaux $1s$ et $2s$

Nous avons vu dans le § D-1-b du Chapitre XII que W_f déplace en bloc le niveau $1s$ et ne donne naissance qu’à un niveau de structure fine $1s_{1/2}$. Il en est de même du niveau $2s$, qui devient $2s_{1/2}$. Dans chacune de ces deux multiplicités, on peut prendre une base :

$$\left\{\left|n; l=0; m_L=0; m_S=\pm\frac{1}{2}; m_I=\pm\frac{1}{2}\right\rangle\right\} \tag{5}$$

de vecteurs propres communs à H_0, $\mathbf{L}^2$, L_z, S_z, I_z (les notations sont identiques à celles du Chapitre XII ; comme H n’agit pas sur le spin du proton, nous ignorerons m_I dans tout ce qui suit).

Les vecteurs (5) sont visiblement vecteurs propres de W_Z avec les valeurs propres $2m_S\hbar\omega_0$, de sorte que chaque multiplicité $1s_{1/2}$ ou $2s_{1/2}$ se scinde dans un champ B_0 en deux sous-niveaux Zeeman d’énergies :

$$E(n; l=0; m_L=0; m_S) = E(ns_{1/2}) + 2m_S\hbar\omega_0 \tag{6}$$

où $E(ns_{1/2})$ est l’énergie du niveau $ns_{1/2}$ en champ nul, calculée aux §§ C-2-b et D-1-b du Chapitre XII. Le diagramme Zeeman du niveau $1s_{1/2}$ (ainsi d’ailleurs que celui du niveau $2s_{1/2}$) est donc constitué de deux droites de pentes $+1$ et -1 (Fig. 1), correspondant respectivement aux deux orientations possibles du spin par rapport à $\mathbf{B}_0$ ($m_S = +1/2$ ou $m_S = -1/2$).

La comparaison entre la Figure 1 et la Figure 9 du Chapitre XII montre bien que négliger, comme nous le faisons ici, les effets liés au spin du noyau revient à considérer des champs $\mathbf{B}_0$ suffisamment grands pour que $W_Z \gg W_{hf}$: on se trouve alors dans la région asymptotique du diagramme de la Figure 9 du Chapitre XII et on ignore le dédoublement des niveaux d’énergie dû au spin du proton et au couplage hyperfin.

3. Diagramme Zeeman du niveau $2p$

Dans le sous-espace $2p$ de dimension 6, on peut choisir l’une des deux bases :

$$\{|n=2; l=1; m_L; m_S\rangle\} \tag{7}$$

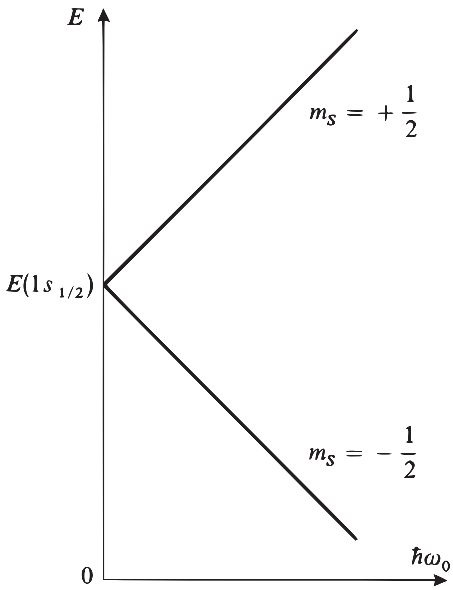


FIGURE *1 – Diagramme Zeeman du niveau $1s_{1/2}$ lorsqu'on néglige le couplage hyperfin W_{hf}. L'ordonnée du point où les deux niveaux $m_S = \pm 1/2$ se croisent est l'énergie du niveau $1s_{1/2}$ (valeur propre $-E_I$ de H_0 corrigée du déplacement global produit par l'hamiltonien de structure fine W_f). La Figure 9 du Chapitre XII donne une idée des modifications de ce diagramme produites par W_{hf}.*

ou :

$$\{|n = 2; l = 1; J; m_J\rangle\} \tag{8}$$

adaptées respectivement aux moments cinétiques individuels $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ ou au moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ [*cf.* formules (36a) et (36b) du Complément A_X].

Les termes W_{mv} et W_D qui figurent dans l'expression (2) de W_f déplacent en bloc le niveau $2p$. Il suffit donc, pour étudier le diagramme Zeeman du niveau $2p$, de diagonaliser la matrice 6×6 représentant $W_{SO} + W_Z$ dans l'une quelconque des deux bases (7) ou (8). En fait, comme aussi bien W_Z que $W_{SO} = \xi_{2p}\, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ commutent avec $J_z = L_z + S_z$, cette matrice 6×6 se décompose en autant de sous-matrices qu'il y a de valeurs distinctes de m_J. Il apparaît ainsi deux sous-matrices de dimension 1 (correspondant respectivement à $m_J = +3/2$ et $m_J = -3/2$) et deux sous-matrices de dimension 2 (correspondant respectivement à $m_J = +1/2$ et $m_J = -1/2$). Le calcul des valeurs propres et vecteurs propres associés (qui est d'ailleurs très proche de celui du § E-4 du Chapitre XII) ne présente aucune difficulté et conduit au diagramme Zeeman représenté sur la Figure 2 : ce diagramme est composé de deux droites et de quatre branches d'hyperbole.

En champ nul, les énergies ne dépendent que de J. On obtient les deux niveaux de structure fine $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ déjà étudiés dans le § C du Chapitre XII et dont les énergies valent :

$$E(2p_{3/2}) = \tilde{E}(2p) + \frac{1}{2}\xi_{2p}\hbar^2 \tag{9}$$

$$E(2p_{1/2}) = \tilde{E}(2p) - \xi_{2p}\hbar^2 \tag{10}$$

$\tilde{E}(2p)$ est l'énergie $E(2p)$ du niveau $2p$ corrigée du déplacement global dû à W_{mv} et W_D [*cf.* expressions (C-8) et (C-9) du Chapitre XII] ; ξ_{2p} est la constante qui

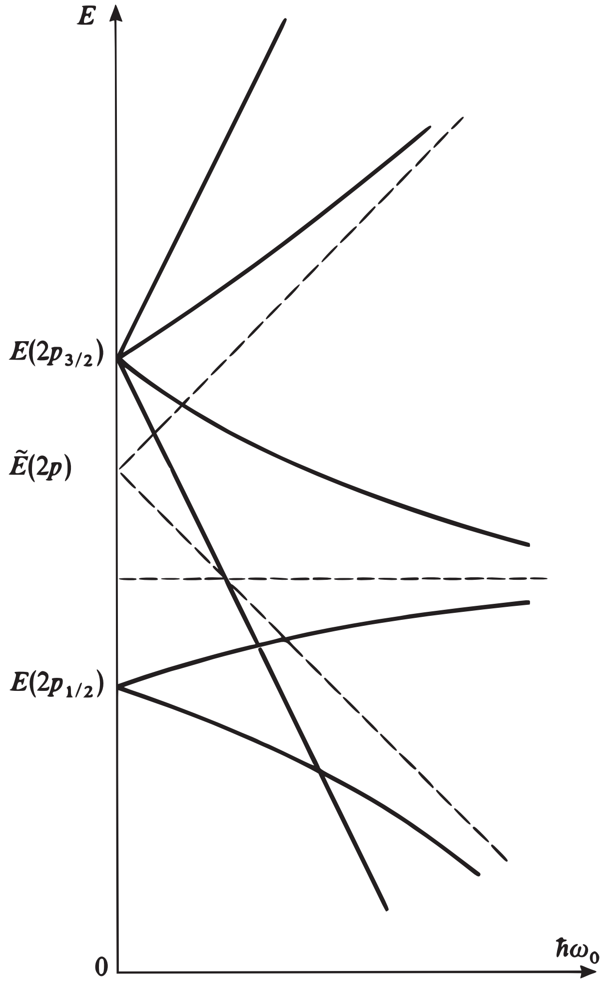


FIGURE 2 – *Diagramme Zeeman du niveau 2p (lorsqu'on néglige le couplage hyperfin W_{hf}). En champ nul, on retrouve les niveaux de structure fine $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Le diagramme Zeeman est constitué de deux droites et de deux hyperboles (dont on a représenté les asymptotes en traits tiretés). Le couplage hyperfin W_{hf} ne modifierait ce diagramme de manière importante qu'au voisinage de $\omega_0 = 0$. $\tilde{E}(2p)$ est l'énergie du niveau 2p (valeur propre $-E_I/4$ de H_0) corrigée du déplacement global produit par $W_{mv} + W_D$.*

apparaît dans la restriction $\xi_{2p}\, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ de W_{SO} à l'intérieur de la multiplicité $2p$ [*cf.* expression (C-13) du Chapitre XII].

En champ faible ($W_Z \ll W_{SO}$), la pente des niveaux d'énergie peut également s'obtenir en traitant W_Z comme une perturbation de W_f. Il faut alors diagonaliser les matrices 4×4 et 2×2 représentant W_Z dans les multiplicités $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Des calculs analogues à ceux du § E-2 du Chapitre XII montrent que ces deux sous-

matrices sont repectivement proportionnelles à celles qui représentent $\omega_0 J_z$ dans les mêmes sous-espaces ; les coefficients de proportionnalité, appelés "facteurs de Landé" (*cf.* Complément D_X, § 3), valent respectivement [1] :

$$g(2p_{3/2}) = \frac{4}{3} \tag{11}$$

$$g(2p_{1/2}) = \frac{2}{3} \tag{12}$$

En champ faible, chaque niveau de structure fine se scinde donc en $2J + 1$ sous-niveaux Zeeman équidistants ; les états propres sont les états de la base "couplée" (8), correspondant aux valeurs propres :

$$E(J, m_J) = E(2p_J) + m_J\, g(2p_J)\, \hbar\omega_0 \tag{13}$$

où les $E(2p_J)$ sont donnés par les expressions (9) et (10).

En champ fort ($W_Z \gg W_{SO}$), on peut au contraire traiter $W_{SO} = \xi_{2p}\, \mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ comme une perturbation de W_Z, qui est diagonal dans la base (7). Comme dans le § E-3-b du Chapitre XII, on montre aisément que seuls les éléments diagonaux de $\xi_{2p}\, \mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ interviennent lorsqu'on calcule les corrections au premier ordre en W_{SO}. On trouve ainsi qu'en champ fort les états propres sont les états de la base découplée (7), les valeurs propres correspondantes étant :

$$E(m_L, m_S) = \tilde{E}(2p) + (m_L + 2m_S)\hbar\omega_0 + m_L m_S\, \hbar^2 \xi_{2p} \tag{14}$$

La formule (14) donne les asymptotes du diagramme de la Figure 2.

Lorsque le champ magnétique B_0 croît, on passe continûment de la base (8) à la base (7) : le champ magnétique découple progressivement le moment cinétique orbital et le spin. Cette situation est l'analogue de celle étudiée dans le § E du Chapitre XII, où les moments cinétiques $\mathbf{S}$ et $\mathbf{I}$ sont couplés ou découplés suivant l'importance relative du terme hyperfin et du terme Zeeman.

4. Effet Zeeman de la raie de résonance

4-a. Position du problème

Des raisonnements du même type que ceux du § 2-c du Complément D_{VII} (voir en particulier la remarque située à la fin de ce complément) permettent de montrer que la transition optique entre un sous-niveau Zeeman $2p$ et un sous-niveau Zeeman $1s$ n'est possible que si l'élément de matrice de l'opérateur dipôle électrique $q\mathbf{R}$ entre ces deux états est différent de zéro [2] ; de plus, suivant que c'est l'opérateur $q(X+iY)$, $q(X-iY)$ ou qZ qui a un élément de matrice non nul entre les deux sous-niveaux Zeeman considérés, l'état de polarisation de la lumière émise est σ^+, σ^- ou π. Il suffit donc d'utiliser les vecteurs propres et valeurs propres de H déterminés précédemment pour obtenir les fréquences des diverses composantes Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène et leur état de polarisation.

1. On peut d'ailleurs calculer directement ces facteurs de Landé à partir de la relation (43) du Complément D_X.

2. Le dipôle électrique, étant un opérateur impair, n'a pas d'élément de matrice entre les états $1s$ et $2s$, qui sont tous deux pairs. C'est pourquoi nous ignorons ici les états $2s$.

Remarque:

Les opérateurs $q(X + iY)$, $q(X - iY)$ ou qZ n'agissent que sur la partie orbitale de la fonction d'onde et font varier m_L respectivement de $+1$, -1 et 0 (*cf.* Complément D_{VII}, § 2-c), m_S n'étant pas affecté ; comme $m_J = m_L + m_S$ est un bon nombre quantique (quelle que soit la grandeur du champ B_0), les transitions $\Delta m_J = +1$ ont une polarisation σ^+, les transitions $\Delta m_J = -1$ une polarisation σ^-, et les transitions $\Delta m_J = 0$ une polarisation π.

4-b. Composantes Zeeman en champ faible

La Figure 4 représente les positions, en champ faible, des divers sous-niveaux Zeeman issus des niveaux $1s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, obtenues à partir des expressions (6), (13), (11) et (12). Les flèches verticales indiquent les diverses composantes Zeeman de la raie de résonance ; la polarisation est σ^+, σ^- ou π suivant que $\Delta m_J = +1, -1$ ou 0.

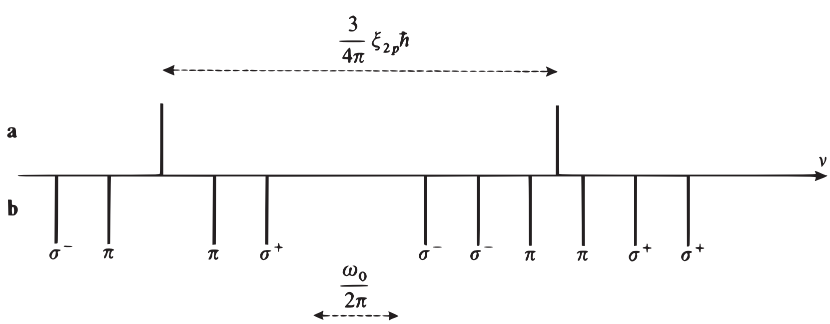


FIGURE *3 – Fréquences des diverses composantes Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène.*
a) En champ nul : on observe deux raies, séparées par l'intervalle de structure fine $3\xi_{2p}\hbar/4\pi$ *(*ξ_{2p} *est la constante de couplage spin-orbite du niveau 2p), et correspondant respectivement aux transitions* $2p_{3/2} \leftrightarrow 1s_{1/2}$ *(raie à droite sur la figure) et* $2p_{1/2} \leftrightarrow 1s_{1/2}$ *(raie de gauche).*
b) En champ B_0 *faible : chaque raie se décompose en une série de composantes Zeeman dont on a indiqué les polarisations ;* $\omega_0/2\pi$ *est la fréquence de Larmor dans le champ* B_0.

La Figure 3 montre la position de ces diverses composantes sur une échelle de fréquences, repérée par rapport à la position des raies en champ nul. Le résultat obtenu diffère notablement de celui du Complément D_{VII} (voir la Figure 2 de ce complément) où l'on avait (dans une direction d'observation perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$) trois composantes équidistantes de polarisation σ^+, π, σ^- séparées par un intervalle de fréquence $\omega_0/2\pi$.

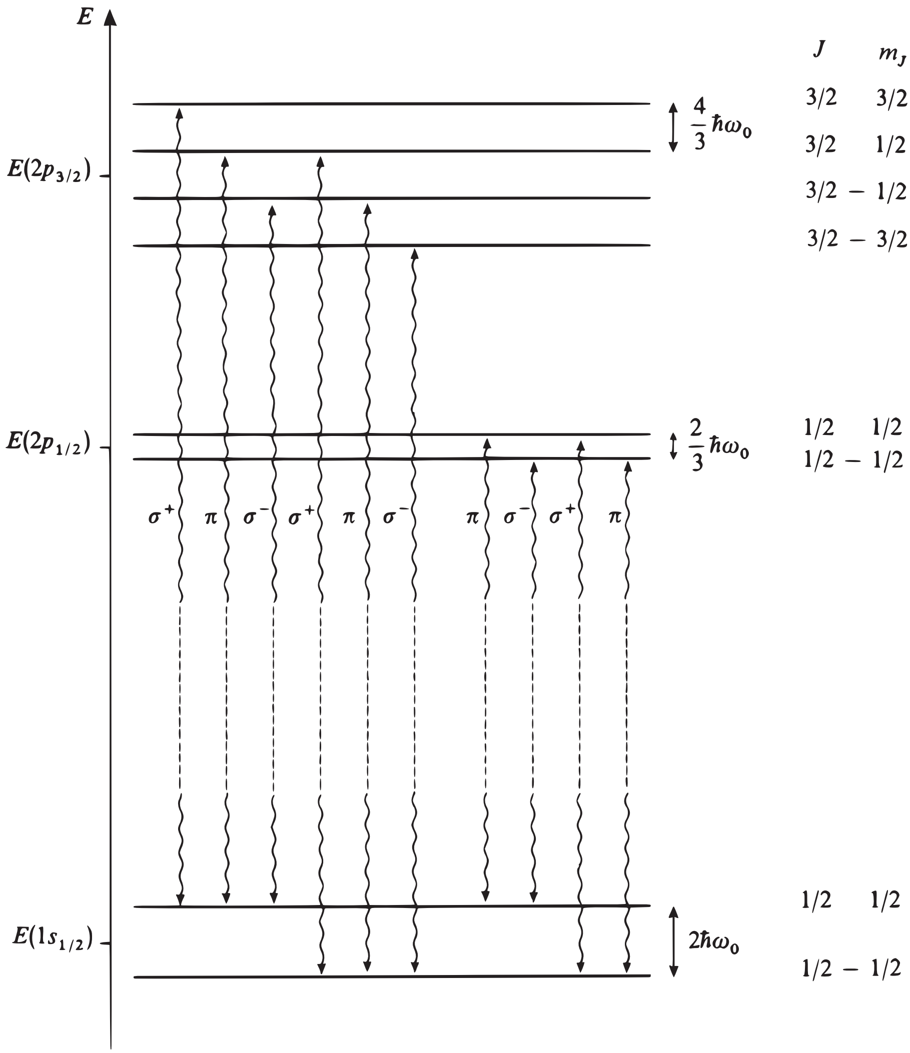


FIGURE 4 – *Disposition, en champ faible, des sous-niveaux Zeeman issus des niveaux de structure fine $1s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ (dont les énergies en champ nul sont inscrites sur l'échelle verticale d'énergie). Sur la partie droite de la figure sont indiqués les écarts entre sous-niveaux Zeeman consécutifs (par souci de clarté, ces écarts sont exagérés par rapport à l'intervalle de structure fine qui sépare les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$), ainsi que les valeurs des nombres quantiques J et m_J associés à chaque sous-niveau. Les flèches indiquent les composantes Zeeman de la raie de résonance, qui ont chacune une polarisation bien définie, σ^+, σ^- ou π.*

4-c. Composantes Zeeman en champ fort

La Figure 5 représente les positions, en champ fort, des sous-niveaux Zeeman issus des niveaux $1s$ et $2p$ [voir les expressions (6) et (14)]. Au premier ordre en W_{SO},

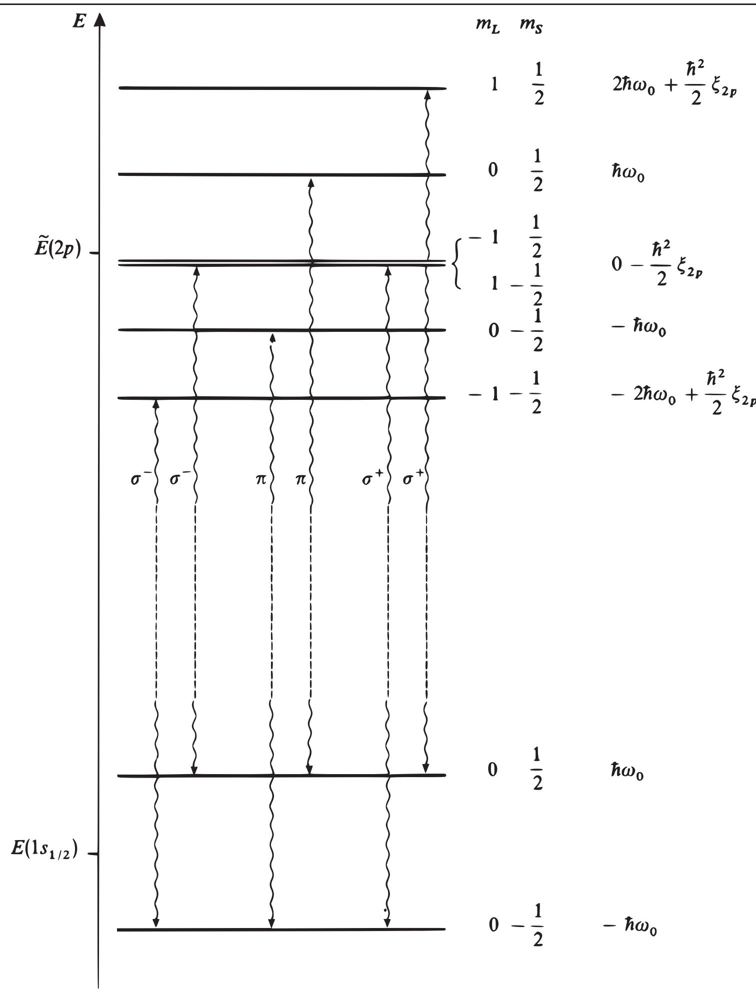


FIGURE 5 – *Disposition en champ fort (structure fine découplée) des sous-niveaux Zeeman issus des niveaux* $1s$ *et* $2p$. *Sur la partie droite de la figure sont indiquées les valeurs des nombres quantiques* m_L *et* m_S *associés à chaque sous-niveau Zeeman, ainsi que l'énergie correspondante, repérée par rapport à* $E(1s_{1/2})$ *ou* $\tilde{E}(2p)$. *Les flèches verticales indiquent les composantes Zeeman de la raie de résonance.*

la dégénérescence entre les états $|m_L = -1, m_S = 1/2\rangle$ et $|m_L = 1, m_S = -1/2\rangle$ n'est pas levée. Les flèches verticales indiquent les composantes Zeeman de la raie de résonance. La polarisation est σ^+, σ^- ou π suivant que $\Delta m_L = +1, -1$ ou 0 (rappelons qu'au cours d'une transition dipolaire électrique, le nombre quantique m_S n'est pas affecté).

Le spectre optique correspondant est représenté sur la Figure 6. Les deux transitions π ont même fréquence (*cf.* Fig. 5) ; il existe par contre un léger écart $\hbar\xi_{2p}/2\pi$ entre les fréquences des deux transitions σ^+ et entre celles des deux transitions σ^-. L'intervalle moyen entre le doublet σ^+ et la raie π (ou entre la raie π et

le doublet σ^-) est égal à $\omega_0/2\pi$. Le spectre de la Figure 6 rappelle donc beaucoup celui de la Figure 2 du Complément D_{VII}. Le dédoublement des raies σ^+ et σ^-, dû à l'existence du spin électronique, se comprend d'ailleurs bien physiquement.

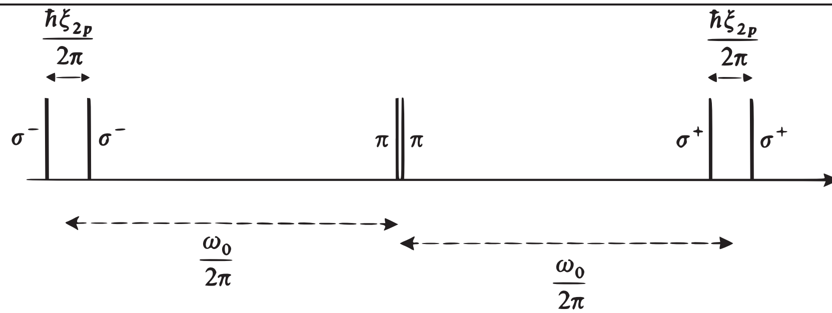


FIGURE 6 – *Position, en champ fort, des composantes Zeeman de la raie de résonance de l'hydrogène. Mis à part le dédoublement des raies σ^+ et σ^-, ce spectre est identique à celui obtenu dans le Complément D_{VII}, où l'on ignorait les effets liés au spin électronique.*

En champ fort, **L** et **S** sont découplés ; la transition is $1s \leftrightarrow 2p$ étant dipolaire électrique, seul le moment orbital **L** de l'électron est affecté au cours de la transition optique. Un raisonnement analogue à celui du § E-3-b du Chapitre XII montre que les interactions magnétiques liées au spin peuvent être décrites par un “champ interne” qui vient s'ajouter au champ extérieur $\mathbf{B}_0$ et qui n'a pas le même signe suivant que le spin pointe vers le haut ou vers le bas. C'est ce champ interne qui provoque le dédoublement des raies σ^+ et σ^- (la raie π n'étant pas affectée par suite de la valeur nulle du nombre quantique m_L).

Références et conseils de lecture :

Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. XI et XVII (en particulier le § 5-A de ce chapitre) ; White (11.5), Chap. X ; Kuhn (11.1), Chap. III, § F ; Sobel'man (11.12), Chap. 8, § 29.

Complément E_{XII}

Effet Stark de l'atome d'hydrogène

1 **Effet Stark du niveau $n = 1$ 1311**
1-a Le déplacement du niveau $1s$ est quadratique en $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ . . . 1311
1-b Polarisabilité de l'état $1s$ 1312
2 **Effet Stark du niveau $n = 2$ 1312**

Considérons un atome d'hydrogène plongé dans un champ électrique statique uniforme $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ parallèle à Oz. A l'hamiltonien étudié dans le Chapitre XII, il faut ajouter l'hamiltonien Stark W_S qui décrit l'énergie d'interaction du moment dipolaire électrique $q\mathbf{R}$ de l'atome avec le champ $\mathcal{E}$; W_S s'écrit :

$$W_S = -q\,\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{R} = -q\,\mathcal{E}Z \tag{1}$$

Même avec les champs électriques les plus intenses que l'on sait réaliser en laboratoire, on a toujours $W_S \ll H_0$. Par contre, si $\mathcal{E}$ est suffisamment fort, W_S peut être du même ordre de grandeur ou plus grand que W_f et W_{hf}. Pour simplifier la discussion, nous supposerons dans tout ce complément que $\mathcal{E}$ est assez grand pour que l'effet de W_S soit beaucoup plus important que celui de W_f et W_{hf}. Nous calculerons donc directement, par la théorie des perturbations, l'effet de W_S sur les états propres de H_0 trouvés au Chapitre VII (l'étape suivante, que nous n'aborderons pas ici, consisterait à évaluer l'effet de W_f, puis de W_{hf}, sur les états propres de $H_0 + W_S$).

Comme aussi bien H_0 que W_S n'agissent pas sur les variables de spin, nous ignorerons les nombres quantiques m_S et m_I.

1. Effet Stark du niveau $n = 1$

1-a. Le déplacement du niveau $1s$ est quadratique en $\boldsymbol{\mathcal{E}}$

D'après la théorie des perturbations, l'effet du champ électrique s'obtient au premier ordre en calculant l'élément de matrice

$$-q\mathcal{E}\langle n = 1, l = 0, m_L = 0|Z|n = 1, l = 0, m_L = 0\rangle.$$

Comme l'opérateur Z est impair et que le niveau fondamental a une parité bien définie (il est pair), l'élément de matrice précédent est nul.

Il n'y a donc pas d'effet linéaire en $\mathcal{E}$ et il faut passer au terme suivant de la série de perturbation :

$$\varepsilon_2 = q^2\mathcal{E}^2 \sum_{n\neq 1,l,m} \frac{|\langle 1,0,0|Z|n,l,m\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{2}$$

$E_n = -E_I/n^2$ étant la valeur propre de H_0 associée à l'état propre $|n,l,m\rangle$ (*cf.* Chap. VII, § C). La somme précédente n'est certainement pas nulle, car il existe des états $|n,l,m\rangle$ de parité opposée à celle de $|1,0,0\rangle$. On en conclut qu'à l'ordre le plus bas en $\mathcal{E}$, le déplacement Stark du niveau fondamental $1s$ est quadratique. Comme $E_1 - E_n$ est toujours négatif, le niveau fondamental est abaissé.

1-b. Polarisabilité de l'état $1s$

Nous avons déjà mentionné que, pour des raisons de parité, les valeurs moyennes des composantes de l'opérateur $q\mathbf{R}$ sont nulles dans l'état $|1,0,0\rangle$ (état fondamental non perturbé).

En présence du champ électrique $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ parallèle à Oz, l'état fondamental n'est plus $|1,0,0\rangle$, mais (d'après les résultats du § B-1-b du Chapitre XI) :

$$|\psi_0\rangle = |1,0,0\rangle - q\mathcal{E} \sum_{n\neq 1,l,m} |n,l,m\rangle \frac{\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle}{E_1 - E_n} + ... \tag{3}$$

Ceci montre que la valeur moyenne du moment dipolaire électrique $q\mathbf{R}$ dans l'état fondamental perturbé est, au premier ordre inclus en $\mathcal{E}$, $\langle\psi_0|q\mathbf{R}|\psi_0\rangle$. En utilisant l'expression (3) de $|\psi_0\rangle$, on obtient alors :

$$\langle\psi_0|q\mathbf{R}|\psi_0\rangle = -q^2\mathcal{E} \sum_{n\neq 1,l,m} \frac{\langle 1,0,0|\mathbf{R}|n,l,m\rangle\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle + \langle 1,0,0|Z|n,l,m\rangle\langle n,l,m|\mathbf{R}|1,0,0\rangle}{E_1 - E_n} \tag{4}$$

On voit ainsi que le champ électrique $\mathcal{E}$ fait apparaître un moment dipolaire "induit", proportionnel à $\mathcal{E}$. En fait, on peut montrer aisément, en utilisant les relations d'orthogonalité des harmoniques sphériques [1], que $\langle\psi_0|qX|\psi_0\rangle$ et $\langle\psi_0|qY|\psi_0\rangle$ sont nuls, et que la seule valeur moyenne non nulle est :

$$\langle\psi_0|qZ|\psi_0\rangle = -2q^2\mathcal{E} \sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{5}$$

En d'autres termes, le moment dipolaire induit est parallèle au champ appliqué $\mathcal{E}$, ce qui n'est pas surprenant, étant donné la symétrie sphérique de l'état $1s$. Le coefficient de proportionnalité χ entre le moment dipolaire induit et le champ s'appelle la susceptibilité électrique linéaire. On voit que la mécanique quantique permet de calculer cette susceptibilité pour l'état $1s$:

$$\chi_{1s} = -2q^2 \sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle n,l,m|Z|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{6}$$

2. Effet Stark du niveau $n = 2$

L'effet de W_S sur le niveau $n = 2$ s'obtient au premier ordre en diagonalisant la restriction de W_S à l'intérieur du sous-espace sous-tendu par les quatre états de base $\{|2,0,0\rangle; |2,1,m\rangle, m = -1,0,+1\}$.

1. Cette relation entraîne que $\langle 1,0,0|Z|n,l,m\rangle$ n'est différent de zéro que si $l = 1$, $m = 0$ (le raisonnement est le même que celui qui est fait pour $\langle 2,1,m|Z|2,0,0\rangle$ au début du § 2 suivant) ; par suite, dans (2), (3), (4), (5), (6), la sommation ne porte en fait que sur n (elle inclut d'ailleurs les états du continuum d'énergies positives).

L'état $|2,0,0\rangle$ est pair ; les trois états $|2,1,m\rangle$ sont impairs. Comme W_S est impair, l'élément de matrice $\langle 2,0,0|W_S|2,0,0\rangle$ et les neuf éléments de matrice $\langle 2,1,m'|W_S|2,1,m\rangle$ sont nuls (*cf.* Complément F_{II}). Par contre, comme les états $|2,0,0\rangle$ et $|2,1,m\rangle$ sont de parités opposées, $\langle 2,1,m|W_S|2,0,0\rangle$ peut être différent de zéro.

Montrons en fait que seul $\langle 2,1,0|W_S|2,0,0\rangle$, est non nul. En effet, W_S est proportionnel à $Z = R\cos\theta$, donc à $Y_1^0(\theta)$. L'intégrale angulaire qui intervient dans l'élément de matrice $\langle 2,1,m|W_S|2,0,0\rangle$ est donc de la forme :

$$\int Y_1^{m*}(\Omega)\, Y_1^0(\Omega)\, Y_0^0(\Omega)\, \mathrm{d}\Omega$$

Comme Y_0^0 est une constante, cette intégrale est proportionnelle au produit scalaire de Y_1^0 par Y_1^m, et n'est donc différente de zéro que si $m = 0$. De plus, comme Y_1^0, $R_{20}(r)$ et $R_{10}(r)$ sont réels, l'élément de matrice correspondant de W_S est réel. Nous poserons :

$$\langle 2,1,0|W_S|2,0,0\rangle = \gamma\mathcal{E} \tag{7}$$

sans nous préoccuper de la valeur exacte de γ [que l'on pourrait calculer sans difficulté puisque l'on connaît les fonctions d'onde $\varphi_{2,1,0}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{2,0,0}(\mathbf{r})$].

La matrice représentant W_S dans la multiplicité $n = 2$ a donc finalement la forme suivante (les vecteurs de base sont rangés dans l'ordre $|2,1,1\rangle$, $|2,1,-1\rangle$, $|2,1,0\rangle$, $|2,0,0\rangle$) :

0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	$\gamma\mathcal{E}$
0	0	$\gamma\mathcal{E}$	0

(8)

On en déduit immédiatement les corrections à l'ordre un en $\mathcal{E}$, et les états propres à l'ordre zéro :

$$\begin{array}{ccc} \textit{Etats propres} & & \textit{Corrections} \\ |2,1,1\rangle & \leftrightarrow & 0 \\ |2,1,-1\rangle & \leftrightarrow & 0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|2,1,0\rangle + |2,0,0\rangle) & \leftrightarrow & \gamma\mathcal{E} \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(|2,1,0\rangle - |2,0,0\rangle) & \leftrightarrow & -\gamma\mathcal{E} \end{array} \tag{9}$$

On voit ainsi que la dégénérescence du niveau $n = 2$ est partiellement levée et que les déplacements énergétiques sont *linéaires* et non plus quadratiques en $\mathcal{E}$. L'apparition d'un effet Stark linéaire est typique de l'existence de deux niveaux de parité opposée et de même énergie, ici les niveaux $2s$ et $2p$. Cette situation n'existe que dans le cas de l'hydrogène (dégénérescence l des couches $n \neq 1$).

Remarque:

Les états du niveau $n = 2$ ne sont pas stables. Toutefois, la durée de vie de l'état $2s$ est considérablement plus longue que celle des états $2p$, car l'atome passe facilement de $2p$ à $1s$ par émission spontanée d'un photon Lyman α (durée de vie de l'ordre de 10^{-9} s), alors que la désexcitation à partir de l'état $2s$ nécessite l'émission de deux photons (durée de vie de l'ordre de la seconde). On dit pour cette raison que les états $2p$ sont instables, et l'état $2s$ métastable.

L'hamiltonien Stark W_S ayant un élément de matrice non nul entre $2s$ et $2p$, tout champ électrique (statique ou oscillant) "contamine" l'état métastable $2s$ par l'état instable $2p$ et confère à l'état $2s$ une durée de vie beaucoup plus courte qu'en champ électrique nul. Ce phénomène est appelé "quenching de métastabilité" (voir aussi le Complément H_{IV} où l'on étudie l'effet d'un couplage entre deux états de durées de vie différentes).

Références et conseils de lecture :

Effet Stark dans les atomes : Kuhn (11.1), Chap. III, §§ A-6 et G ; Ruark et Urey (11.9), Chap. V, §§ 12 et 13 ; Sobel'man (11.12), Chap. 8, § 28.

La sommation sur les états intermédiaires apparaissant dans (2) et (6) peut être calculée exactement par la méthode de Dalgarno et Lewis, voir Borowitz (1.7), § 14-5 ; Schiff (1.18), § 33. Références originales : (2.34), (2.35), (2.36).

"Quenching" de métastabilité : voir Lamb et Retherford (3.11), App. II ; Sobel'man (11.12), Chap. 8, § 28.5.

Chapitre XIII

Méthodes d'approximation pour les problèmes dépendant du temps

A Position du problème 1316

B Résolution approchée de l'équation de Schrödinger . . 1317

B-1 Equation de Schrödinger en représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$ . . . 1317

B-2 Equations de perturbation 1319

B-3 Solution à l'ordre 1 en λ 1319

C Cas particulier important : perturbation sinusoïdale ou constante 1321

C-1 Application des formules générales 1321

C-2 Perturbation sinusoïdale couplant deux états discrets : phénomène de résonance 1323

C-3 Couplage avec des états du spectre continu 1328

D Perturbation aléatoire 1332

D-1 Propriétés statistiques de la perturbation 1333

D-2 Calcul perturbatif de la probabilité de transition 1334

D-3 Condition de validité du calcul perturbatif 1336

E Comportement aux temps longs pour un atome à deux niveaux 1336

E-1 Perturbation sinusoïdale 1336

E-2 Perturbation aléatoire 1338

E-3 Excitation optique d'un atome en raie large 1345

A. Position du problème

Considérons un système physique d'hamiltonien H_0 ; les valeurs propres et vecteurs propres de H_0 seront désignés par E_n et $|\varphi_n\rangle$:

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \tag{A-1}$$

Nous raisonnerons pour simplifier dans le cas où le spectre de H_0 est discret et non dégénéré ; les formules obtenues se généralisent facilement (voir par exemple le § C-3). On suppose que H_0 ne dépend pas explicitement du temps, de sorte que ses états propres sont des états stationnaires.

A l'instant $t = 0$, une perturbation est appliquée au système physique ; son hamiltonien devient alors :

$$H(t) = H_0 + W(t) \tag{A-2}$$

avec :

$$W(t) = \lambda\hat{W}(t) \tag{A-3}$$

où λ est un paramètre réel sans dimensions très inférieur à 1, et $\hat{W}(t)$ une observable (pouvant dépendre explicitement du temps) du même ordre de grandeur que H_0, nulle pour $t < 0$.

Le système est supposé initialement dans l'état stationnaire $|\varphi_i\rangle$, état propre de H_0, de valeur propre E_i. A partir de l'instant $t = 0$ où la perturbation est appliquée, le système évolue : en effet, l'état $|\varphi_i\rangle$ n'est plus, en général, état propre de l'hamiltonien perturbé. Nous nous proposons, dans ce chapitre, de calculer la probabilité $\mathscr{P}_{if}(t)$ de trouver, à l'instant t, le système dans un autre état propre $|\varphi_f\rangle$ de H_0. En d'autres termes, il s'agit d'étudier les transitions qui peuvent être induites par la perturbation $W(t)$ entre les états stationnaires du système non perturbé.

Le principe du calcul est très simple. Entre les instants 0 et t, le système évolue conformément à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi(t)\rangle = \left[H_0 + \lambda\hat{W}(t)\right]|\psi(t)\rangle \tag{A-4}$$

La solution $|\psi(t)\rangle$ de cette équation différentielle du premier ordre, correspondant à la condition initiale :

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle \tag{A-5}$$

est unique. La probabilité cherchée $\mathscr{P}_{if}(t)$ s'écrit :

$$\mathscr{P}_{if}(t) = |\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2 \tag{A-6}$$

Tout le problème consiste donc à trouver la solution $|\psi(t)\rangle$ de (A-4) correspondant à la condition initiale (A-5) ; cependant, un tel problème n'est pas en général soluble rigoureusement ; c'est pourquoi on a alors recours à des méthodes d'approximation. Nous allons montrer dans ce chapitre comment, si λ est suffisamment petit, on peut trouver la solution $|\psi(t)\rangle$ sous forme d'un développement limité

en puissances de λ. Nous calculerons ainsi explicitement $|\psi(t)\rangle$ jusqu'à l'ordre un compris en λ, ainsi que la probabilité correspondante (§ B). Les formules générales obtenues seront ensuite appliquées (§ C) à l'étude d'un cas particulier important, celui où la perturbation est une fonction sinusoïdale du temps ou une constante (l'interaction d'un atome avec une onde électromagnétique, qui rentre dans cette catégorie, est traitée en détail dans le Complément $\mathrm{A_{XIII}}$) ; nous mettrons ainsi en évidence le phénomène de *résonance*. Deux situations seront envisagées : celle où le spectre de H_0 est discret, puis celle où l'état initial $|\varphi_i\rangle$ est couplé à un continuum d'états finals ; dans ce dernier cas, nous établirons une formule importante connue sous le nom de "*règle d'or de Fermi*". Au § D nous aborderons un autre cas important, celui où la perturbation fluctue de façon aléatoire ; elle est alors caractérisée par sa fonction de corrélation dépendant du temps, et traitée par un calcul perturbatif valable aux temps courts. Nous verrons ensuite, au § E, comment prolonger la validité de ce calcul aux temps longs, dans le cadre d'une approximation générale appelée "condition de rétrécissement par le mouvement".

Remarque:

L'étude faite au § C-3 du Chapitre IV peut être considérée comme un cas particulier du problème général que nous abordons dans ce Chapitre XIII. Rappelons qu'il s'agissait au Chapitre IV d'un système à deux niveaux (états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$), initialement dans l'état $|\varphi_1\rangle$, et soumis à partir de l'instant $t = 0$ à l'action d'une perturbation constante W. Le calcul de la probabilité $\mathscr{P}_{12}(t)$ peut alors être effectué de façon exacte et conduit à la *formule de Rabi.*

Le problème que nous abordons ici est beaucoup plus général : nous considérons un système ayant un nombre quelconque de niveaux (parfois même, comme au § C-3, une infinité continue) et une perturbation $W(t)$ dépendant du temps de manière quelconque. C'est ce qui explique que nous ne puissions en général obtenir qu'une solution approchée.

B. Résolution approchée de l'équation de Schrödinger

B-1. Equation de Schrödinger en représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$

La probabilité $\mathscr{P}_{if}(t)$ fait intervenir explicitement les états propres $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ de H_0 ; il est donc tout à fait indiqué de choisir la représentation $\{|\varphi_n\rangle\}$.

B-1-a. Système différentiel donnant les composantes du vecteur d'état

Soient $c_n(t)$ les composantes du ket $|\psi(t)\rangle$ dans la base $\{|\varphi_n\rangle\}$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varphi_n\rangle \tag{B-1}$$

avec :

$$c_n(t) = \langle\varphi_n|\psi(t)\rangle \tag{B-2}$$

et $\hat{W}_{nk}(t)$ les éléments de matrice de l'observable $\hat{W}(t)$ dans la même base :

$$\langle\varphi_n|\hat{W}(t)|\varphi_k\rangle = \hat{W}_{nk}(t) \tag{B-3}$$

Rappelons que H_0 est représenté dans la base $\{|\varphi_n\rangle\}$ par une matrice diagonale :

$$\langle\varphi_n|H_0|\varphi_k\rangle = E_n\delta_{nk} \tag{B-4}$$

Projetons les deux membres de l'équation de Schrödinger (A-4) sur $|\varphi_n\rangle$; pour cela, insérons la relation de fermeture :

$$\sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k| = 1 \tag{B-5}$$

et utilisons les égalités (B-2), (B-3) et (B-4) ; nous obtenons :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda\hat{W}_{nk}(t)c_k(t) \tag{B-6}$$

L'ensemble des équations (B-6), écrites pour les diverses valeurs de n, constitue un système d'équations différentielles linéaires couplées, du premier ordre en t, permettant en principe de déterminer les composantes $c_n(t)$ de $|\psi(t)\rangle$. Le couplage entre ces équations provient uniquement de l'existence de la perturbation $\lambda\hat{W}(t)$ qui, par ses éléments de matrice non diagonaux $\lambda\hat{W}_{nk}(t)$, relie l'évolution de $c_n(t)$ à celle de tous les autres coefficients $c_k(t)$.

B-1-b. Changement de fonctions

Lorsque $\lambda\hat{W}(t)$ est nul, les équations (B-6) ne sont plus couplées, et leur solution est très simple. Elle s'écrit :

$$c_n(t) = b_n \mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar} \tag{B-7}$$

où b_n est une constante dépendant des conditions initiales.

Si maintenant $\lambda\hat{W}(t)$ n'est pas nul,tout en restant très petit devant H_0 par suite de la condition $\lambda \ll 1$, on s'attend à ce que la solution $c_n(t)$ des équations (B-6) soit assez voisine de la solution (B-7). En d'autres termes, si l'on effectue le changement de fonctions :

$$c_n(t) = b_n(t)\mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar} \tag{B-8}$$

on peut prévoir que les $b_n(t)$ seront des fonctions lentement variables du temps.

Portons donc (B-8) dans l'équation (B-6) ; nous obtenons :

$$\begin{aligned} i\hbar\,\mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,b_n(t) + E_n\,b_n(t)\ \mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar} \\ = E_n\,b_n(t)\ \mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar} + \sum_k \lambda\hat{W}_{nk}(t)\,b_k(t)\ \mathrm{e}^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned} \tag{B-9}$$

Multiplions alors les deux membres de cette égalité par $\mathrm{e}^{+iE_n t/\hbar}$, et introduisons la pulsation de Bohr :

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar} \tag{B-10}$$

relative au couple de niveaux E_n et E_k ; il vient :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,b_n(t) = \lambda\sum_k \mathrm{e}^{i\omega_{nk}t}\ \hat{W}_{nk}(t)\,b_k(t) \tag{B-11}$$

B-2. Equations de perturbation

Le système d'équations (B-11) est rigoureusement équivalent à l'équation de Schrödinger (A-4) ; on ne sait pas en général trouver sa solution exacte. C'est pourquoi nous allons utiliser le fait que λ est très petit devant 1 pour essayer de déterminer cette solution sous forme d'un développement en série de puissances de λ (dont on peut espérer qu'il sera rapidement convergent si λ est suffisamment petit) :

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + ... \tag{B-12}$$

Si l'on porte ce développement dans (B-11), et si l'on égale les coefficients de λ^r dans les deux membres de l'équation, on trouve :

(i) pour $r = 0$:

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} b_n^{(0)}(t) = 0 \tag{B-13}$$

En effet, par suite de la présence de λ en facteur dans le deuxième membre de (B-11), celui-ci ne contient aucun terme indépendant de $\lambda (r = 0)$. L'égalité (B-13) exprime que $b_n^{(0)}$ ne dépend pas de t ; nous retrouvons ainsi que, si λ est nul, $b_n(t)$ se réduit à une constante [*cf.* (B-7)].

(ii) pour $r \neq 0$:

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_n^{(r)}(t) = \sum_k \mathrm{e}^{i\omega_{nk}t}\, \hat{W}_{nk}(t)\, b_k^{(r-1)}(t) \tag{B-14}$$

On voit ainsi que, la solution à l'ordre zéro étant déterminée à partir de (B-13) et des conditions initiales, la relation de récurrence (B-14) permet d'obtenir la solution à l'ordre 1 ($r = 1$) ; elle fournit ensuite la solution à l'ordre 2 ($r = 2$) à partir de celle d'ordre 1 et, de proche en proche, la solution à un ordre r quelconque à partir de celle d'ordre $r - 1$.

B-3. Solution à l'ordre 1 en λ

B-3-a. Etat du système à l'instant t

Pour $t < 0$, le système est par hypothèse dans l'état $|\varphi_i\rangle$: parmi tous les coefficients $b_n(t)$, seul $b_i(t)$ est différent de zéro (et d'ailleurs indépendant de t puisque $\lambda\hat{W}$ est alors nul). A l'instant $t = 0$, $\lambda\hat{W}(t)$ subit éventuellement une discontinuité en passant d'une valeur nulle à la valeur $\lambda\hat{W}(0)$; cependant, comme $\lambda\hat{W}(t)$ reste fini, la solution de l'équation de Schrödinger est continue en $t = 0$. Il s'ensuit que :

$$b_n(t = 0) = \delta_{ni} \tag{B-15}$$

cette égalité étant valable quel que soit λ. Par suite, les coefficients du développement (B-12) doivent vérifier :

$$b_n^{(0)}(t = 0) = \delta_{ni} \tag{B-16}$$

$$b_n^{(r)}(t = 0) = 0 \qquad \text{si} \quad r \geq 1 \tag{B-17}$$

L'équation (B-13) donne alors immédiatement, pour tout t positif :

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni} \tag{B-18}$$

ce qui détermine complètement la solution à l'ordre zéro.

Ce résultat permet ensuite d'écrire (B-14), pour $r = 1$, sous la forme :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_n^{(1)}(t) &= \sum_k \mathrm{e}^{i\omega_{nk}t}\hat{W}_{nk}(t)\delta_{ki} \\ &= \mathrm{e}^{i\omega_{ni}t}\hat{W}_{ni}(t) \end{aligned} \tag{B-19}$$

équation qui s'intègre sans difficulté. Compte tenu de la condition initiale (B-17), on trouve :

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{i\omega_{ni}t'}\hat{W}_{ni}(t')\,\mathrm{d}t' \tag{B-20}$$

Si maintenant nous reportons (B-18) et (B-20) dans (B-8) puis dans (B-1), nous obtenons l'état $|\psi(t)\rangle$ du système à l'instant t, calculé jusqu'à l'ordre 1 inclus en λ.

B-3-b. Probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$

D'après (A-6) et la définition (B-2) de $c_f(t)$, la probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$ est égale à $|c_f(t)|^2$, c'est-à-dire, puisque $b_f(t)$ et $c_f(t)$ ont même module [*cf.* (B-8)]

$$\mathscr{P}_{if}(t) = |b_f(t)|^2 \tag{B-21}$$

où :

$$b_f(t) = b_f^{(0)}(t) + \lambda b_f^{(1)}(t) + ... \tag{B-22}$$

peut être calculé à partir des formules établies au paragraphe précédent.

A partir de maintenant, nous supposons que les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont différents ; nous nous intéressons donc aux transitions induites par $\lambda\hat{W}(t)$ entre deux états stationnaires distincts de H_0. On a alors $b_f^{(0)}(t) = 0$, et par suite

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \lambda^2|b_f^{(1)}(t)|^2 \tag{B-23}$$

En utilisant (B-20) et en remplaçant $\lambda\hat{W}(t)$ par $W(t)$ [*cf.* (A-3)], on obtient finalement :

$$\boxed{\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')\,\mathrm{d}t'\right|^2} \tag{B-24}$$

Considérons la fonction $\tilde{W}_{fi}(t')$, qui est nulle pour $t' < 0$ et $t' > t$, et égale à $W_{fi}(t')$ pour $0 \leq t' \leq t$ (*cf.* Fig. 1). $\tilde{W}_{fi}(t')$ est l'élément de matrice de la perturbation "vue" par le système entre l'instant $t = 0$ et l'instant t de la mesure, où l'on cherche à déterminer si le système est dans l'état $|\varphi_f\rangle$. Le résultat (B-24) montre que $\mathscr{P}_{if}(t)$ est proportionnelle au carré du module de la transformée de Fourier de la perturbation "vue" $\tilde{W}_{fi}(t')$; cette transformée de Fourier est prise pour une pulsation égale à la pulsation de Bohr associée à la transition étudiée.

On remarque d'autre part que la probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$ est nulle au premier ordre si l'élément de matrice $W_{fi}(t)$ est nul quel que soit t.

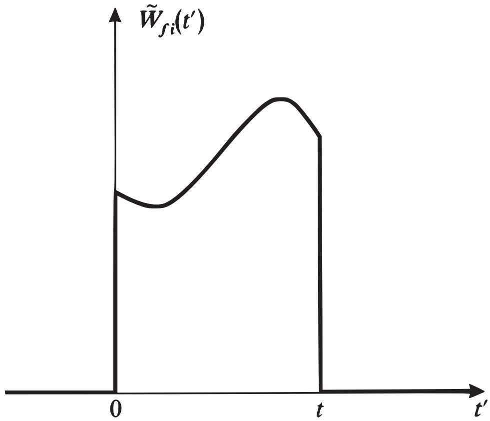


FIGURE *1 – Variations avec t' de la fonction $\tilde{W}'_{fi}(t')$: $\tilde{W}_{fi}(t')$ coincide avec $W_{fi}(t')$ dans l'intervalle $0 \leq t' \leq t$, et s'annule à l'extérieur de cet intervalle. C'est la transformée de Fourier de $\tilde{W}_{fi}(t')$ qui intervient dans la probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$ à l'ordre le plus bas.*

Remarque:

Nous n'avons pas discuté les conditions de validité de l'approximation du premier ordre en λ. La comparaison de (B-11) et (B-19) montre que cette approximation revient simplement à remplacer, dans le deuxième membre de (B-11), les coefficients $b_k(t)$ par leur valeur $b_k(0)$ à l'instant $t = 0$. Il est donc clair que, tant que t reste suffisamment petit pour que $b_k(0)$ diffère peu de $b_k(t)$, l'approximation reste valable. Par contre, lorsque t devient grand, rien ne permet a priori d'affirmer que les corrections d'ordre 2, 3 etc. en λ sont négligeables.

C. Cas particulier important : perturbation sinusoïdale ou constante

C-1. Application des formules générales

Supposons maintenant que $W(t)$ ait l'une des deux formes simples :

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \sin \omega t \tag{C-1a}$$

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \cos \omega t \tag{C-1b}$$

$\hat{W}$ étant une observable indépendante du temps et ω une pulsation constante. Une telle situation se rencontre souvent en physique. Par exemple, dans les Compléments A_{XIII} et B_{XIII}, nous nous intéressons à la perturbation d'un système physique par une onde électromagnétique de pulsation ω ; $\mathscr{P}_{if}(t)$ représente alors la probabilité de transition induite par le rayonnement monochromatique incident entre l'état initial $|\varphi_i\rangle$ et l'état $|\varphi_f\rangle$.

Avec la forme particulière (C-1a) de $\hat{W}(t)$, les éléments de matrice $\hat{W}_{fi}(t)$ se mettent sous la forme :

$$\hat{W}_{fi}(t) = \hat{W}_{fi} \sin \omega t = \frac{\hat{W}_{fi}}{2i}(\mathrm{e}^{i\omega t} - \mathrm{e}^{-i\omega t}) \tag{C-2}$$

où $\hat{W}_{fi}$ est un nombre complexe indépendant du temps. Calculons alors le vecteur d'état du système à l'ordre 1 en λ ; si l'on porte (C-2) dans la formule générale

(B-20), on obtient :

$$b_n^{(1)}(t) = -\frac{\hat{W}_{ni}}{2\hbar}\int_0^t \left[\mathrm{e}^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} - \mathrm{e}^{i(\omega_{ni}-\omega)t'}\right] \mathrm{d}t' \tag{C-3}$$

L'intégrale qui figure au deuxième membre de cette égalité est aisément calculable ; il vient :

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{\hat{W}_{ni}}{2i\hbar}\left[\frac{1-\mathrm{e}^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\omega_{ni}+\omega} - \frac{1-\mathrm{e}^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\omega_{ni}-\omega}\right] \tag{C-4}$$

Donc, dans le cas particulier où nous nous sommes placés, la formule générale (B-24) devient :

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = \lambda^2 \left|b_f^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} - \frac{1-\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \tag{C-5a}$$

(nous avons ajouté la variable ω dans la probabilité $\mathscr{P}_{if}$ car celle-ci dépend de la fréquence de la perturbation).

Si l'on choisit pour $\hat{W}(t)$ la forme particulière (C-1b) au lieu de (C-1a), un calcul analogue au précédent donne :

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2}\left|\frac{1-\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{1-\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \tag{C-5b}$$

L'opérateur $\hat{W}\cos\omega t$ devient indépendant du temps si l'on prend $\omega = 0$. La probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$ induite par une perturbation constante W s'obtient donc en remplaçant ω par 0 dans (C-5b) :

$$\begin{aligned}\mathscr{P}_{if}(t) &= \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left|1-\mathrm{e}^{i\omega_{fi}t}\right|^2 \\ &= \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2}F(t,\omega_{fi})\end{aligned} \tag{C-6}$$

avec :

$$F(t,\omega_{fi}) = \left[\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{(\omega_{fi}/2)}\right]^2 \tag{C-7}$$

Pour étudier le contenu physique des équations (C-5b) et (C-6), nous allons envisager successivement le cas où $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont tous deux des niveaux discrets (§ C-2), puis celui où $|\varphi_f\rangle$ appartient à un continuum d'états finals (§ C-3). Dans le premier cas, $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ [ou $\mathscr{P}_{if}(t)$] représente réellement une probabilité de transition accessible à la mesure alors que, dans le second, il s'agit en fait d'une densité de probabilité (les quantités vraiment mesurables font alors intervenir une sommation sur un ensemble d'états finals). Du point de vue physique, les deux cas précédents se différencient très nettement : nous verrons en effet dans les Compléments $\mathrm{C_{XIII}}$ et $\mathrm{D_{XIII}}$ que, sur un intervalle de temps suffisamment long, le système oscille entre les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ dans le premier cas ; il quitte irréversiblement l'état $|\varphi_i\rangle$ dans le second.

Dans le § C-2, pour mettre l'accent sur le phénomène de résonance, nous choisirons une perturbation sinusoïdale, mais les résultats obtenus sont facilement transposables au cas d'une perturbation constante. Inversement, c'est dans ce dernier cas que nous nous placerons pour mener la discussion du § C-3.

C-2. Perturbation sinusoïdale couplant deux états discrets : phénomène de résonance

C-2-a. Caractère résonnant de la probabilité de transition

Lorsqu'on fixe le temps t, la probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ est une fonction de la seule variable ω. Nous allons voir que cette fonction présente un maximum pour :

$$\omega \simeq \omega_{fi} \tag{C-8a}$$

ou :

$$\omega \simeq -\omega_{fi} \tag{C-8b}$$

Il se produit donc un phénomène de résonance lorsque la pulsation de la perturbation coïncide avec la pulsation de Bohr associée au couple d'états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Si l'on convient de prendre $\omega \geq 0$, les égalités (C-8) donnent les conditions de résonance correspondant respectivement aux cas $\omega_{fi} > 0$ et $\omega_{fi} < 0$: dans le premier cas (*cf.* Fig. 2-a), le système absorbe de façon résonnante un quantum d'énergie $\hbar\omega$ pour passer du niveau inférieur d'énergie E_i au niveau supérieur E_f ; dans le deuxième cas (*cf.* Fig. 2-b), la perturbation résonnante stimule le passage du système du niveau supérieur E_i au niveau inférieur E_f (passage qui s'accompagne de l'émission induite d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$). Dans tout ce paragraphe, nous supposerons que ω_{fi} est positif (situation de la Figure 2.a) ; le cas où ω_{fi} est négatif se traiterait de manière analogue.

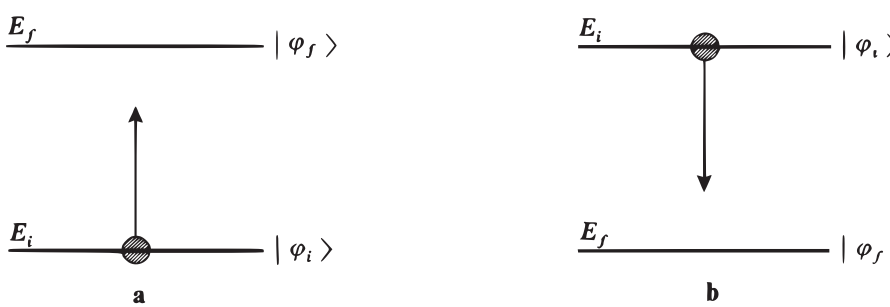


FIGURE 2 – *Disposition relative des énergies E_i et E_f associées aux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Si $E_i < E_f$ (fig. a), la transition $|\varphi_i\rangle \longrightarrow |\varphi_f\rangle$ s'effectue par absorption d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$; si au contraire $E_i > E_f$ (fig. b), la transition $|\varphi_i\rangle \longrightarrow |\varphi_f\rangle$ s'effectue par émission induite d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$.*

Pour mettre en évidence le caractère résonnant de la probabilité de transition, remarquons que les expressions (C-5a) et (C-5b) de $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ font intervenir le module au carré d'une somme de deux termes complexes : le premier de ces termes est proportionnel à :

$$A_+ = \frac{1 - \mathrm{e}^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega_{fi}+\omega} = -i\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2}\,\frac{\sin\left[(\omega_{fi}+\omega)t/2\right]}{(\omega_{fi}+\omega)/2} \tag{C-9a}$$

et le second à :

$$A_- = \frac{1 - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} = -ie^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} \frac{\sin\left[(\omega_{fi}-\omega)t/2\right]}{(\omega_{fi}-\omega)/2} \tag{C-9b}$$

Le dénominateur du terme en A_- s'annule pour $\omega = \omega_{fi}$, celui du terme en A_+ pour $\omega = -\omega_{fi}$. On s'attend par suite à ce que, si ω est voisin de ω_{fi}, seul le terme A_- soit important ; c'est pourquoi il est appelé "terme résonnant", alors que celui en A_+ est appelé "terme antirésonnant" (A_+ deviendrait résonnant si, ω_{fi} étant négatif, ω était voisin de $-\omega_{fi}$).

Plaçons-nous donc dans le cas où :

$$|\omega - \omega_{fi}| \ll |\omega_{fi}| \tag{C-10}$$

et négligeons le terme antirésonnant A_+ (la validité de cette approximation sera discutée au § C-2-c suivant). Il vient alors, compte tenu de (C-9b) :

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi}) \tag{C-11}$$

avec :

$$F(t, \omega - \omega_{fi}) = \left\{ \frac{\sin\left[(\omega_{fi}-\omega)t/2\right]}{(\omega_{fi}-\omega)/2} \right\}^2 \tag{C-12}$$

La Figure 3 représente les variations de $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ en fonction de ω, t ayant une valeur fixée ; elle montre clairement le caractère résonnant de la probabilité de transition. Cette dernière présente un maximum lorsque $\omega = \omega_{fi}$, et vaut alors $|W_{fi}|^2 t^2/4\hbar^2$; elle décroît ensuite au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ω_{fi}, puis s'annule lorsque $|\omega - \omega_{fi}| = 2\pi/t$. Lorsque $|\omega - \omega_{fi}|$ continue à augmenter, elle oscille entre la valeur $|W_{fi}|^2/\hbar^2(\omega - \omega_{fi})^2$ et zéro (courbe de diffraction).

C-2-b. Largeur de la resonance et relation d'incertitude temps-énergie

La largeur $\Delta\omega$ de la résonance peut être définie approximativement comme étant la distance qui sépare les deux premiers zéros de $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ autour de $\omega = \omega_{fi}$: c'est dans cet intervalle que la probabilité de transition prend les valeurs les plus importantes [le premier maximum secondaire de $\mathscr{P}_{if}$, obtenu lorsque $(\omega - \omega_{fi})t/2 = 3\pi/2$, vaut $|W_{fi}|^2/t^2/9\pi^2\hbar^2$, c'est-à-dire moins de 5 % de la probabilité de transition à résonance]. On a donc :

$$\Delta\omega \simeq \frac{4\pi}{t} \tag{C-13}$$

Cette largeur est d'autant plus faible que le temps t est plus grand.

Le résultat (C-13) présente une certaine analogie avec la relation d'incertitude temps-énergie (*cf.* Chap. III, § D-2-e). En effet, supposons que l'on cherche à mesurer la différence d'énergie $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ en appliquant au système une perturbation sinusoïdale de pulsation ω, et en faisant varier ω de façon à détecter la résonance. Si la perturbation agit pendant le temps t, l'incertitude ΔE sur la valeur $E_f - E_i$ sera, d'après (C-13), de l'ordre de :

$$\Delta E = \hbar\Delta\omega \simeq \frac{\hbar}{t} \tag{C-14}$$

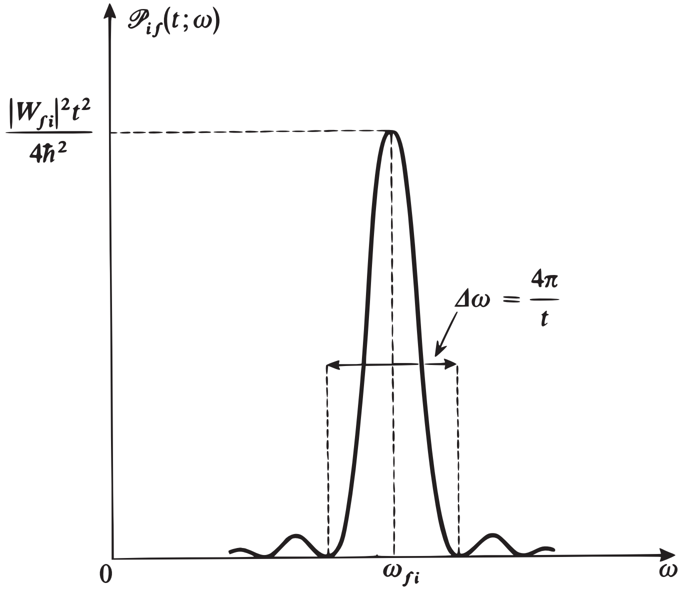


FIGURE 3 – *Variations avec ω de la probabilité de transition au premier ordre $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ associée à une perturbation sinusoïdale de pulsation ω ; t a une valeur fixée. Lorsque $\omega \simeq \omega_{fi}$, il apparaît une résonance dont l'intensité est proportionnelle à t^2 et la largeur inversement proportionnelle à t.*

Donc, le produit $t\Delta E$ ne peut pas être inférieur à $\hbar$. Ceci rappelle la relation d'incertitude temps-énergie, bien que t ne soit pas ici un intervalle de temps caractéristique de l'évolution libre du système considéré, mais soit au contraire imposé de l'extérieur.

C-2-c. Validité du traitement de perturbation utilisé

Examinons maintenant les conditions de validité des calculs qui nous ont conduits au résultat (C-11). Nous allons successivement discuter l'approximation résonnante, qui consiste à négliger le terme antirésonnant A_+, puis l'approximation du premier ordre dans le développement en perturbation du vecteur d'état.

α. *Discussion de l'approximation résonnante*

En nous appuyant sur l'hypothèse $\omega \simeq \omega_{fi}$, nous avons négligé A_+ devant A_-. Comparons donc les modules de A_+ et A_-.

La Figure 3 montre l'allure de la fonction $|A_-(\omega)|^2$; comme $|A_+(\omega)|^2 = |A_-(-\omega)|^2$, on obtient $|A_+(\omega)|^2$ en prenant la courbe symétrique de la précédente par rapport à l'axe vertical $\omega = 0$. Si ces deux courbes, de largeur $\Delta\omega$, sont centrées en des points dont la distance est grande devant $\Delta\omega$, il est clair qu'au voisinage de $\omega = \omega_{fi}$, le module de A_+ est négligeable devant celui de A_-. L'approximation

résonnante est donc justifiée à condition [1] que :

$$2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega \tag{C-15}$$

c'est-à-dire, compte tenu de (C-13) :

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \simeq \frac{1}{\omega} \tag{C-16}$$

Le résultat (C-11) n'est donc valable que si la perturbation sinusoïdale agit pendant un temps t grand devant $1/\omega$. La signification physique d'une telle condition est claire : elle exprime que, durant l'intervalle $[0, t]$, la perturbation a effectué de nombreuses oscillations et peut donc être ressentie par le système comme une perturbation sinusoïdale. Si au contraire t était petit devant $1/\omega$, la perturbation n'aurait pas le temps d'osciller et serait, en fait, équivalente à une perturbation variant linéairement en fonction du temps dans le cas (C-1a), ou constante dans le cas (C-1b).

Remarque:

Pour une perturbation constante, la condition (C-16) ne peut jamais être satisfaite, puisque ω est nul. Cependant, il n'est pas difficile d'adapter les calculs du § C-2-b précédent pour les rendre valables dans ce cas : nous avons déjà obtenu en (C-6) la probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$ pour une perturbation constante en faisant directement $\omega = 0$ dans la formule (C-5b). Notons que les deux termes A_+ et A_- sont alors égaux, ce qui montre bien que, si (C-16) n'est pas vérifiée, le terme antirésonnant n'est pas négligeable. Les variations de la probabilité $\mathscr{P}_{if}(t)$ en fonction de la différence d'énergie $\hbar\omega_{fi}$ (le temps t étant fixé) sont représentées sur la Figure 4. Cette probabilité est maximale lorsque $\omega_{fi} = 0$, ce qui correspond bien à ce que nous avons trouvé au § C-2-b précédent : si sa pulsation est nulle, la perturbation est résonnante lorsque $\omega_{fi} = 0$ (niveaux dégénérés). De manière plus générale, les considérations du § C-2-b concernant les caractéristiques de la résonance peuvent être transposées à ce cas.

β. *Limites du calcul au premier ordre*

Nous avons déjà noté plus haut (*cf.* remarque de la fin du § B-3-b) que l'approximation du premier ordre peut cesser d'être valable lorsque le temps t devient trop grand. C'est effectivement ce que l'on observe sur l'expression (C-11).

Celle-ci s'écrit en effet à résonance :

$$\mathscr{P}_{if}(t; \omega = \omega_{fi}) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2 \tag{C-17}$$

Cette fonction devient infinie lorsque $t \longrightarrow \infty$, ce qui est absurde puisqu'une probabilité ne peut en aucun cas être supérieure à 1.

1. Notons que, si la condition (C-15) n'est pas vérifiée, les termes résonnant et antirésonnant interfèrent : il ne suffit pas d'ajouter simplement $|A_+|^2$ et $|A_-|^2$.

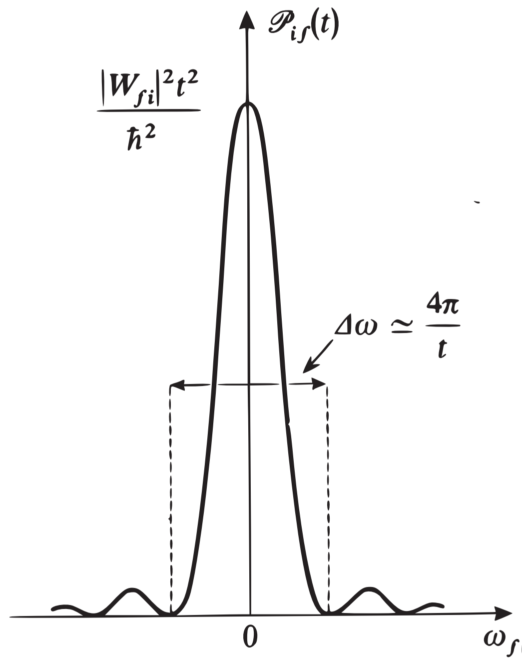


FIGURE *4* – *Variations en fonction de* $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ *de la probabilité de transition* $\mathscr{P}_{if}(t)$ *associée à une perturbation constante ; t a une valeur fixée. Il apparaît une résonance centrée autour de* $\omega_{fi} = 0$ *(conservation de l'énergie), ayant même largeur que la résonance de la Figure 3, mais une intensité quatre fois plus grande (par suite d'une interférence constructive entre les termes résonnant et antirésonnant qui, pour une perturbation constante, sont égaux).*

En pratique, pour que l'approximation au premier ordre puisse être valable à résonance, il faut que la probabilité écrite en (C-17) soit très petite devant 1, c'est-à-dire que [2] :

$$t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|} \qquad \text{(C-18)}$$

Pour montrer de façon précise pourquoi cette inégalité est liée à la validité de l'approximation du premier ordre, il faudrait calculer à partir de (B-14) les corrections d'ordres supérieurs, et examiner dans quelles conditions elles sont négligeables. On verrait alors que, si l'inégalité (C-18) est nécessaire, elle n'est pas en toute rigueur suffisante : par exemple, dans les termes d'ordre deux ou plus apparaîtraient des éléments de matrice

2. Pour que la théorie qui a été développée ici ait un sens, il faut évidemment que les conditions (C-16) et (C-18) soient compatibles, c'est-à-dire que :

$$\frac{1}{|\omega_{fi}|} \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|}$$

inégalité qui exprime simplement que la différence d'énergie $|E_f - E_i| = \hbar|\omega_{fi}|$ est très grande devant l'élément de matrice de $W(t)$ entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$.

$\hat{W}_{kn}$ de $\hat{W}$ autres que $\hat{W}_{fi}$, auxquels il faudrait imposer certaines conditions pour que les corrections correspondantes soient faibles.

Signalons que le problème du calcul de la probabilité de transition lorsque t ne satisfait pas (C-18) est abordé dans le Complément C_{XIII} où l'on utilise une approximation d'un type différent (approximation séculaire).

C-3. Couplage avec des états du spectre continu

Si l'énergie E_f appartient à une partie continue du spectre de H_0, c'est-à-dire si les états finals sont repérés par des indices continus, il n'est pas question de mesurer la probabilité de trouver à l'instant t le système dans un état $|\varphi_f\rangle$ bien déterminé. Effectivement, les postulats du Chapitre III indiquent dans ce cas que la quantité $|\langle\varphi_f|\psi(t)\rangle|^2$ que nous avons calculée ci-dessus (de façon approchée) est une densité de probabilité. Les prévisions physiques relatives à une mesure donnée font intervenir alors une sommation de cette densité de probabilité sur un certain groupe d'états finals (qui dépend de la mesure envisagée) ; étudions ce que deviennent dans ce cas les résultats des paragraphes précédents.

C-3-a. Sommation sur un continuum d'états finals ; densité d'états

α. Etude d'un exemple concret

Pour bien comprendre comment on effectue cette sommation sur les états finals, raisonnons d'abord sur un exemple concret.

Intéressons-nous au problème de la diffusion d'une particule sans spin, de masse m, par un potentiel $W(\mathbf{r})$ (*cf.* Chap. VIII). On peut développer l'état $|\psi(t)\rangle$ de la particule à l'instant t sur les états $|\mathbf{p}\rangle$ d'impulsions $\mathbf{p}$ bien définies et d'énergies :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{C-19}$$

les fonctions d'onde correspondantes étant les ondes planes :

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \tag{C-20}$$

La densité de probabilité associée à une mesure de l'impulsion est $|\langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle|^2$, le ket $|\psi(t)\rangle$ étant supposé normé.

Le détecteur utilisé dans l'expérience (voir par exemple la Figure 2 du Chapitre VIII) donne un signal lorsque la particule est diffusée avec l'impulsion $\mathbf{p}_f$; bien sûr, ce détecteur a toujours une ouverture angulaire finie et sa sélectivité en énergie n'est pas parfaite : il donne un signal toutes les fois que l'impulsion $\mathbf{p}$ de la particule pointe dans l'angle solide $\delta\Omega_f$ autour de $\mathbf{p}_f$ et que son énergie est comprise dans l'intervalle δE_f centré en $E_f = \mathbf{p}_f^2/2m$. Si l'on désigne par D_f le domaine de l'espace des $\mathbf{p}$ défini par ces conditions, la probabilité d'obtenir un signal sur le détecteur est donc :

$$\delta\mathscr{P}(\mathbf{p}_f, t) = \int_{\mathbf{p}\in D_f} \mathrm{d}^3p \; |\langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle|^2 \tag{C-21}$$

Pour utiliser les résultats des paragraphes précédents, nous aurons besoin d'effectuer un changement de variables qui fasse apparaître une intégrale sur l'énergie ; ceci ne présente pas de difficulté, puisqu'on peut écrire :

$$\mathrm{d}^3p = p^2 \mathrm{d}p \, \mathrm{d}\Omega \tag{C-22}$$

et remplacer la variable p par l'énergie E qui lui est reliée par (C-19) ; on obtient ainsi :

$$\mathrm{d}^3p = \rho(E)\mathrm{d}E \, \mathrm{d}\Omega \tag{C-23}$$

où la fonction $\rho(E)$, appelée *densité d'états finals*, s'écrit, d'après (C-19), (C-22) et (C-23) :

$$\rho(E) = p^2 \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}E} = p^2 \frac{m}{p} = m\sqrt{2mE} \tag{C-24}$$

La relation (C-21) devient alors :

$$\delta\mathscr{P}(\mathbf{p}_f, t) = \int_{\begin{cases}\Omega \in \delta\Omega_f \\ E \in \delta E_f\end{cases}} \mathrm{d}\Omega \; \mathrm{d}E \; \rho(E) \; |\langle \mathbf{p}|\psi(t)\rangle|^2 \tag{C-25}$$

β. *Cas général*

Supposons que, dans un problème déterminé, certains états propres de H_0 soient repérés par un ensemble continu d'indices, que nous symboliserons par α, tel que la relation d'orthonormalisation s'écrive :

$$\langle \alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha') \tag{C-26}$$

Le système étant décrit à l'instant t par le ket normé $|\psi(t)\rangle$, on veut calculer la probabilité $\delta\mathscr{P}(\alpha_f, t)$ de le trouver, lors d'une mesure, dans un groupe donné d'états finals ; on caractérise ce groupe d'états par un domaine D_f de valeurs des paramètres α, centré autour de α_f, et on suppose que leurs énergies forment un continuum. Les postulats de la mécanique quantique donnent alors :

$$\delta\mathscr{P}(\alpha_f, t) = \int_{\alpha \in D_f} \mathrm{d}\alpha \; |\langle \alpha|\psi(t)\rangle|^2 \tag{C-27}$$

Comme dans l'exemple du § α précédent, changeons de variables de manière à faire apparaître la densité en énergie des états finals : au lieu de caractériser ces états par les paramètres α, utilisons l'énergie E et un ensemble d'autres paramètres β (qui sont nécessaires lorsque H_0 ne constitue pas à lui seul un E.C.O.C.). On peut alors exprimer dα en fonction de dE et dβ :

$$\mathrm{d}\alpha = \rho(\beta, E)\mathrm{d}\beta \, \mathrm{d}E \tag{C-28}$$

ce qui fait apparaître la densité d'états finals $\rho(\beta, E)$ [3]. Si l'on désigne par $\delta\beta_f$ et δE_f les intervalles de valeurs des paramètres β et E définis par D_f, il vient :

$$\delta\mathscr{P}(\alpha_f, t) = \int_{\beta \in \delta\beta_f ;\; E \in \delta E_f} \mathrm{d}\beta \, \mathrm{d}E \, \rho(\beta, E) \; |\langle \beta, E|\psi(t)\rangle|^2 \tag{C-29}$$

où la notation $|\alpha\rangle$ a été remplacée par $|\beta, E\rangle$ pour mettre en évidence la dépendance en E et β de la densité de probabilité $|\langle \alpha|\psi(t)\rangle|^2$.

3. Dans le cas général, la densité d'états ρ dépend à la fois de E et de β ; cependant, il arrive souvent (*cf.* exemple du § α ci-dessus) que ρ ne dépende que de E.

C-3-b. Règle d'or de Fermi

Dans l'expression (C-29), $|\psi(t)\rangle$ est le vecteur d'état normé du système à l'instant t. Comme dans le § A de ce chapitre, prenons un système initialement dans un état propre $|\varphi_i\rangle$ de H_0 [$|\varphi_i\rangle$ appartient donc au spectre discret de H_0, puisque l'état initial du système doit être, comme $|\psi(t)\rangle$, normalisable]. Nous remplacerons, dans (C-29), la notation $\delta\mathscr{P}(\alpha_f, t)$ par $\delta\mathscr{P}(\varphi_i, \alpha_f, t)$ pour rappeler que le système part de l'état $|\varphi_i\rangle$.

Les calculs du § B et leur application au cas d'une perturbation sinusoïdale ou constante (§§ C-1 et C-2) demeurent valables lorsque l'état final du système appartient au spectre continu de H_0. Si nous supposons W constant, on peut donc utiliser la formule (C-6) pour calculer, au premier ordre en W, la densité de probabilité $|\langle\beta, E|\psi(t)\rangle|^2$. On obtient ainsi :

$$|\langle\beta, E|\psi(t)\rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|\langle\beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2 F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) \tag{C-30}$$

où E et E_i sont les énergies des états $|\beta, E\rangle$ et $|\varphi_i\rangle$ respectivement, et F la fonction définie en (C-7). Finalement il vient pour $\delta\mathscr{P}(\varphi_i, \alpha_f, t)$:

$$\delta\mathscr{P}(\varphi_i, \alpha_f, t) = \frac{1}{\hbar^2}\int_{\beta\in\delta\beta_f;\ E\in\delta E_f} \mathrm{d}\beta\, \mathrm{d}E\, \rho(\beta, E)\ |\langle\beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2 F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) \tag{C-31}$$

La fonction $F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right)$ varie très rapidement autour de $E = E_i$ (*cf.* Fig. 4). Si t est assez grand, cette fonction peut être assimilée, à un facteur près, à la fonction $\delta(E - E_i)$; on a en effet, d'après les relations (11) et (20) de l'Appendice II :

$$\lim_{t\to\infty} F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) = \pi t\, \delta\left(\frac{E - E_i}{2\hbar}\right) = 2\pi\hbar t\, \delta(E - E_i) \tag{C-32}$$

En revanche, la fonction $\rho(\beta, E)|\langle\beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2$ varie en général de manière beaucoup plus lente avec E. Nous supposerons ici que t est suffisamment grand pour que la variation de cette fonction sur un intervalle d'énergie de largeur $4\pi\hbar/t$ centré en $E = E_i$ soit négligeable[4] ; on peut alors, dans (C-31), remplacer $F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right)$ par sa limite (C-32), ce qui permet d'effectuer immédiatement l'intégrale sur E. Si, de plus, $\delta\beta_f$ est très petit, l'intégrale sur β est inutile et on obtient finalement :

$$\begin{cases} \text{– lorsque l'énergie } E_i \text{ appartient au domaine } \delta E_f : \\ \delta\mathscr{P}(\varphi_i, \alpha_f, t) = \delta\beta_f \dfrac{2\pi}{\hbar} t\ |\langle\beta_f, E_f = E_i|W|\varphi_i\rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f = E_i) \quad \text{(C-33a)} \\ \text{– lorsque l'énergie } E_i \text{ n'appartient pas à ce domaine :} \\ \delta\mathscr{P}(\varphi_i, \alpha_f, t) = 0 \quad \text{(C-33b)} \end{cases}$$

Comme nous l'avons vu dans la remarque du § C-2-c-α, une perturbation constante ne peut induire de transitions qu'entre états d'énergies égales ; le système doit nécessairement avoir la même énergie (à $2\pi\hbar/t$ près) dans l'état initial et dans

4. $\rho(\beta, E)|\langle\beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2$ doit varier suffisamment lentement pour qu'il soit possible de trouver des valeurs de t satisfaisant à la condition énoncée, tout en restant suffisamment petites pour que le traitement de W en perturbation soit valable. Nous supposons de plus ici que $\delta E_f \gg 4\pi\hbar/t$.

l'état final. C'est pourquoi, si le domaine δE_f exclut l'énergie E_i, la probabilité de transition est nulle.

La probabilité (C-33a) croît proportionnellement au temps. Par conséquent, *la probabilité de transition par unité de temps* $\delta\mathcal{W}(\varphi_i, \alpha_f)$ définie comme :

$$\delta\mathcal{W}(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta\mathscr{P}(\varphi_i, \alpha_f, t) \tag{C-34}$$

est indépendante du temps. Introduisons la densité de probabilité de transition par unité de temps et par unité d'intervalle de la variable β_f :

$$w(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{\delta\mathcal{W}(\varphi_i, \alpha_f)}{\delta\beta_f} \tag{C-35}$$

Elle est égale à :

$$\boxed{w(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{2\pi}{\hbar}\ |\langle\beta_f, E_f = E_i|W|\varphi_i\rangle|^2\ \rho(\beta_f, E_f = E_i)} \tag{C-36}$$

Ce résultat important est connu sous le nom de *règle d'or de Fermi.*

Remarques:

(i) Supposons que W soit une perturbation sinusoïdale de la forme (C-1a) ou (C-1b) qui couple un état ($|\varphi_i\rangle$ à un continuum d'états $|\beta_f, E_f\rangle$ d'énergies E_f voisines de $E_i + \hbar\omega$. On peut effectuer à partir de la formule (C-11) le même raisonnement que plus haut, ce qui donne :

$$w(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{\pi}{2\hbar}|\langle\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega|W|\varphi_i\rangle|^2\rho(\beta_f, E_f = E_i + \hbar\omega) \tag{C-37}$$

(ii) Revenons au problème de la diffusion d'une particule par un potentiel W dont les éléments de matrice en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ sont donnés par :

$$\langle\mathbf{r}|W|\mathbf{r}'\rangle = W(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{C-38}$$

Supposons maintenant que l'état initial du système soit un état d'impulsion bien définie :

$$|\psi(t = 0)\rangle = |\mathbf{p}_i\rangle \tag{C-39}$$

et calculons la probabilité de diffusion d'une particule incidente, d'impulsion $\mathbf{p}_i$, dans des états d'impulsions $\mathbf{p}$ groupées autour d'une valeur donnée $\mathbf{p}_f$ (avec $|\mathbf{p}_f| = |\mathbf{p}_i|$). La formule (C-36) donne la probabilité de diffusion $w(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f)$ par unité de temps et par unité d'angle solide autour de $\mathbf{p} = \mathbf{p}_f$:

$$w(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\mathbf{p}_f|W|\mathbf{p}_i\rangle|^2\rho(E_f = E_i) \tag{C-40}$$

Il vient alors, compte tenu de (C-20), (C-38) et de l'expression (C-24) de $\rho(E)$:

$$w(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f) = \frac{2\pi}{\hbar}m\sqrt{2mE_i}\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^6\left|\int \mathrm{d}^3r\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f)\cdot\mathbf{r}/\hbar}W(\mathbf{r})\right|^2 \tag{C-41}$$

On reconnaît au second membre de cette égalité la transformée de Fourier du potentiel $W(\mathbf{r})$, prise pour la valeur de $\mathbf{p}$ égale à $\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f$.

On peut noter que l'état initial $|\mathbf{p}_i\rangle$ que nous avons pris ici n'est pas normalisable, et qu'il ne peut représenter l'état physique d'une particule. Cependant, bien que la norme de $|\mathbf{p}_i\rangle$ soit infinie, le second membre de (C-41) garde une valeur finie ; on peut donc s'attendre, en raisonnant de manière intuitive, à obtenir à partir de cette égalité un résultat physique correct. Effectivement, divisons la probabilité obtenue par le courant de probabilité :

$$J_i = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^3 \frac{\hbar k_i}{m} = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^3 \sqrt{\frac{2E_i}{m}} \tag{C-42}$$

associé, d'après (C-20), à l'état $|\mathbf{p}_i\rangle$; on obtient ainsi :

$$\frac{w(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_f)}{J_i} = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int \mathrm{d}^3r\, \mathrm{e}^{i(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f)\cdot\mathbf{r}/\hbar} W(\mathbf{r}) \right|^2 \tag{C-43}$$

qui coïncide avec l'expression de la section efficace de diffusion dans l'approximation de Born (§ B-4 du Chap. VIII).

Bien que non rigoureux, le raisonnement précédent permet ainsi de montrer que les sections efficaces de diffusion à l'approximation de Born peuvent être également obtenues par une approche temporelle, à partir de la règle d'or de Fermi.

D. Perturbation aléatoire

Un autre cas intéressant à étudier est celui où la perturbation agissant sur le système fluctue dans le temps de manière aléatoire. Considérons par exemple un atome (a) qui possède un moment magnétique de spin, et se déplace dans un gaz de particules (b) possédant elles aussi un moment magnétique. Il subit alors en permanence des collisions avec ces dernières, au cours desquelles les particules (b) créent au niveau de (a) un champ magnétique fluctuant de manière aléatoire d'une collision à l'autre. Les interactions qui en résultent peuvent alors désorienter le moment magnétique de la particule (a). L'objet de ce § D est de traiter une situation de ce type. Pour cela nous reprendrons les calculs du § B en supposant que l'élément de matrice $\hat{W}_{fi}(t)$ de la perturbation est une fonction aléatoire du temps. Notre but est d'étudier la probabilité $\mathscr{P}_{if}(t)$ de transition entre l'état $|\varphi_i\rangle$ et l'état $|\varphi_f\rangle$ au bout d'un temps t, ce qui nous permettra de voir dans quelle mesure elle diffère de ce que nous avons trouvé dans la partie précédente.

D-1. Propriétés statistiques de la perturbation

Nous prenons ici le point de vue où l'on s'intéresse à l'évolution d'un système quantique unique, l'atome (a) dans l'exemple mentionné plus haut, afin d'étudier son évolution moyenne dans le temps. Ce sont alors les propriétés des moyennes statistiques sur le temps [5] de la perturbation $W(t)$ qui vont jouer un rôle important.

5. Dans le Complément $\mathrm{E_{XIII}}$, nous prenons un point de vue qui s'applique plus directement à la majorité des expériences : nous étudions un ensemble de N systèmes quantiques individuels décrits par leur opérateur densité. Les deux approches sont cependant équivalentes dans la mesure où, en mécanique statistique, le calcul d'une moyenne sur un "ensemble de Gibbs" est équivalent à celui d'une moyenne sur un temps long pour un système unique.

Nous notons $\overline{W_{if}(t)}$ la valeur moyenne de l'élément de matrice $W_{if}\,(t)$, et supposons que cette valeur moyenne est nulle :

$$\overline{W_{if}(t)} = 0 \tag{D-1}$$

ce qui signifie que $W_{if}\,(t)$ fluctue entre des valeurs qui peuvent être opposées. Comme les éléments de matrice W_{if} et W_{fi} sont deux nombres complexes conjugués, leur produit est nécessairement positif ou nul, de sorte que sa valeur moyenne est non nulle en général :

$$\overline{W_{fi}(t)W_{if}(t)} \geq 0 \tag{D-2}$$

Il est utile pour la suite de considérer également les valeurs moyennes prises à des instants différents t et $t+\tau$, que nous appelons la “fonction de corrélation” $C_{if}(\tau)$:

$$C_{if}(\tau) = \overline{W_{fi}(t+\tau)W_{if}(t)} \neq 0 \tag{D-3}$$

La dépendance en τ de $C_{if}(\tau)$ caractérise le temps de pendant lequel la perturbation garde une mémoire de sa valeur : $C_{if}(\tau)$ n'est non nulle que pendant l'intervalle de temps où $W_{fi}(t+\tau)$ reste corrélé avec $W_{if}(t)$. La fonction de corrélation $C_{if}(\tau)$ tend vers 0 quand la différence des temps $|\tau|$ est supérieure à un temps caractéristique τ_c appelé “temps de corrélation” :

$$C_{if}(\tau) \longrightarrow \quad 0 \quad \text{si} \quad |\tau| \gg \tau_c \tag{D-4}$$

Nous allons nous intéresser au cas où τ_c est très court devant tous les autres temps d'évolution du système. Dans l'exemple donné plus haut de l'atome (a) diffusant dans un gaz de particules (b), le temps de corrélation τ_c est de l'ordre du temps que dure une collision élémentaire, généralement (beaucoup) plus court que 10^{-10} s.

Nous supposons que la perturbation aléatoire est stationnaire, de sorte que ces fonctions de corrélation ne dépendent que de la différence τ entre les deux instants $t+\tau$ et t. On a donc également :

$$\overline{W_{fi}(t)W_{if}(t-\tau)} = C_{if}(\tau) \tag{D-5}$$

Or, par conjugaison complexe, la relation (D-3) devient :

$$\overline{W_{if}(t+\tau)W_{fi}(t)} = \overline{W_{fi}(t)W_{if}(t+\tau)} = C^*_{if}(\tau) \tag{D-6}$$

La comparaison avec (D-5) montre que :

$$C^*_{if}(\tau) = C_{if}(-\tau) \tag{D-7}$$

Le changement du signe de la variable τ transforme donc la fonction $C_{if}(\tau)$ en sa complexe conjuguée ; en particulier, $C_{if}(0)$ est réel.

Pour les calculs qui suivent, il sera commode d'introduire la transformée de Fourier $\tilde{C}_{if}(\omega)$ de la fonction $C_{if}(\tau)$:

$$\tilde{C}_{if}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau \; {}^{-i\omega\tau} C_{if}(\tau) \tag{D-8}$$

d'où découle la relation inverse :

$$C_{if}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \, \mathrm{e}^{+i\omega\tau} \tilde{C}_{if}(\omega) \tag{D-9}$$

La relation (D-7) entraîne que $\tilde{C}_{if}(\omega)$ est une fonction réelle.

D-2. Calcul perturbatif de la probabilité de transition

Comme en (B-8), nous effectuons le changement de fonctions qui transforme les $c_n(t)$ en $b_n(t)$, afin d'éliminer les variations des coefficients introduites par H_0 seul (ceci revient au passage en point de vue d'interaction, *cf.* exercice 15 du Complément $\mathrm{L_{III}}$). Nous supposons que $b_i(0) = 1$ et $b_f(0) = 0$; nous nous intéressons à l'amplitude de probabilité $b_f(t)$ pour que le système, partant à l'instant $t = 0$ de l'état $|\varphi_i\rangle$, soit trouvé à l'instant t dans l'état $|\varphi_f\rangle$. L'équation (B-20) s'écrit alors :

$$b_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t')\mathrm{d}t' \tag{D-10}$$

La probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_f\rangle$ à l'instant t s'obtient en multipliant (D-10) par son complexe conjugué. Comme $\omega_{fi} = -\omega_{if}$ et $W_{fi}^* = W_{if}$, nous obtenons :

$$[b_f^{(1)}(t)]^* \times [b_f^{(1)}(t)] = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \mathrm{e}^{i\omega_{if}t''} W_{if}(t'')\mathrm{d}t'' \int_0^t \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t')\mathrm{d}t' \tag{D-11}$$

La probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t)$ est la moyenne de (D-11) sur les diverses réalisations de la perturbation aléatoire. Nous obtenons ainsi :

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \overline{[b_f^{(1)}(t)]^* \times [b_f^{(1)}(t)]} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^t \mathrm{d}t'' \mathrm{e}^{-i\omega_{if}(t'-t'')}\overline{W_{fi}(t')W_{if}(t'')} \tag{D-12}$$

Si nous posons :

$$\tau = t' - t'' \tag{D-13}$$

l'utilisation de (D-5) permet de ré-écrire (D-12) sous la forme :

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \mathrm{d}t' \int_{t'-t}^{t'} \mathrm{d}\tau\, \mathrm{e}^{-i\omega_{if}\tau} C_{if}(\tau) \tag{D-14}$$

(le changement de signe provenant de $\mathrm{d}\tau = -\mathrm{d}t'$ est compensé par l'interversion des bornes d'intégration).

Dans tout ce qui suit, nous supposerons :

$$t \gg \tau_c \tag{D-15}$$

L'intégrale sur $\mathrm{d}t'$ est prise sur l'intervalle de temps de 0 à t, qui est très grand devant τ_c. On peut donc, sans modifier sensiblement sa valeur, raccourcir cet intervalle de quelques τ_c aux deux extrémités. Si n est de l'ordre de quelques unités (par exemple, $n = 2$ ou $n = 3$), nous avons donc :

$$\mathscr{P}_{if}(t) \simeq \frac{1}{\hbar^2}\int_{n\tau_c}^{t-n\tau_c} \mathrm{d}t' \int_{t'-t}^{t'} \mathrm{d}\tau\, \mathrm{e}^{-i\omega_{if}\tau} C_{if}(\tau) \tag{D-16}$$

Dans l'intégrale sur $\mathrm{d}\tau$, la borne supérieure est $t' > n\tau_c$; comme $C_{if}(\tau)$ tend vers zéro si $\tau \gg \tau_c$, nous pouvons remplacer cette borne par l'infini, puisque nous ajoutons ainsi une contribution à l'intégrale où la fonction à intégrer est nulle. De même,

nous pouvons remplacer la borne inférieure négative $t'-t$ par $-\infty$, puisque la condition $t'-t \leq -n\tau_c$ garantit que la fonction à intégrer est nulle dans le domaine d'intégration supplémentaire ainsi ajouté. L'intégrale sur dτ devient alors indépendante de t', de sorte que celle sur dt' s'effectue immédiatement et introduit :

$$\int_{n\tau_c}^{t-n\tau_c} \mathrm{d}t' = (t - 2n\tau_c) \simeq t \tag{D-17}$$

Nous obtenons alors :

$$\mathscr{P}_{if}(t) \simeq \Gamma\, t \tag{D-18}$$

où la constante Γ est définie par :

$$\Gamma = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} C_{if}(\tau)\ \mathrm{e}^{-i\omega_{if}\tau}\mathrm{d}\tau = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar^2}\tilde{C}_{if}(\omega_{if}) \tag{D-19}$$

Il apparaît ainsi la transformée de Fourier $\tilde{C}_{if}(\omega_{if})$ de la fonction de corrélation $C_{if}(\tau)$ définie en (D-8), prise à la fréquence (angulaire) $\omega_{if} = -\omega_{fi}$ de la transition reliant l'état initial $|\varphi_i\rangle$ à l'état final $|\varphi_f\rangle$. Comme nous l'avons déjà noté, la relation (D-7) montre que la constante Γ est réelle.

La probabilité de transition de $|\varphi_i\rangle$ à $|\varphi_f\rangle$ au bout d'un temps t est donc proportionnelle au temps. Lorsque la perturbation est aléatoire, on peut ainsi définir (au moins pour les temps courts[6] où le calcul de perturbation à l'ordre le plus bas est valable) une probabilité de transition par unité de temps de $|\varphi_i\rangle$ à $|\varphi_f\rangle$; elle est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la perturbation évaluée à la pulsation ω_{fi}. Ce résultat est totalement différent de celui obtenu auparavant en (C-11) et (C-12) pour une perturbation sinusoïdale, pour laquelle la probabilité de transition croissait en t^2 aux temps courts, et oscillait ensuite.

D-3. Condition de validité du calcul perturbatif

Le résultat (D-18), obtenu par un calcul perturbatif, n'est valable que tant que la probabilité de transition reste faible, donc si :

$$\Delta t \ll \frac{1}{\Gamma} \tag{D-20}$$

Mais d'autre part, pour établir (D-18) nous avons supposé en (D-15) que t est très grand devant τ_c. Les deux conditions (D-20) et (D-15) ne sont compatibles que si :

$$\tau_c \ll \frac{1}{\Gamma} \tag{D-21}$$

Le calcul présenté ci-dessus suppose donc l'existence de deux échelles de temps très différentes : le temps d'évolution du système, de l'ordre de $1/\Gamma$, souvent appelé “temps de relaxation”; le temps de corrélation τ_c, beaucoup plus court, qui caractérise la mémoire des fluctuations de la perturbation aléatoire.

6. Nous verrons dans la partie suivante à quelles conditions ce résultat demeure valable aux temps longs.

L'équation (D-21) exprime simplement que, pendant ce temps de corrélation, le système doit très peu évoluer. Si l'on y remplace Γ par son expression (D-19), on obtient une inégalité qui s'exprime uniquement en termes des caractéristiques de la perturbation ; on appelle souvent cette inégalité "condition de rétrécissement par le mouvement", pour des raisons qui seront précisées au § 2-c-δ du Complément E_{XIII}.

E. Comportement aux temps longs pour un atome à deux niveaux

Jusqu'ici, nous nous sommes limités dans ce chapitre à des calculs perturbatifs de la probabilité de transition au bout d'un temps t ; nous avons trouvé qu'elle croît comme t^2 pour une perturbation sinusoïdale, mais linéairement en t pour une perturbation aléatoire de mémoire courte. Comme une probabilité ne peut évidemment pas dépasser l'unité, une telle croissance ne peut pas rester valable pour les grandes valeurs du temps. Le but de cette dernière partie du chapitre est de présenter des approches permettant de faire des prédictions aux temps t longs pour les deux types de perturbations, et d'interpréter les différences entre les deux sortes de comportement obtenus. Comme les calculs sont plus simples pour un système ne possédant que deux niveaux, nous nous limiterons à ce cas.

E-1. Perturbation sinusoïdale

En fait, nous avons déjà étudié dans le Complément F_{IV} le comportement aux temps longs d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation sinusoïdale. Nous avons en effet calculé exactement l'évolution d'un spin 1/2 dans le cas particulier où l'hamiltonien H est celui de la relation (14) de F_{IV} :

$$H(t) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \tag{E-1}$$

(la base utilisée pour écrire cette matrice est celle $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ des vecteurs propres de la composante S_z du spin). Les éléments de matrice de l'hamiltonien H_0 sont ceux qui se situent sur la diagonale de cette matrice ; H_0 provient du couplage du spin avec un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0$, parallèle à l'axe Oz. L'hamiltonien de perturbation $W(t)$ correspond aux parties non diagonales de la matrice ; il traduit l'action d'un champ de radiofréquence tournant à la fréquence angulaire ω autour de l'axe Oz. Nous avons montré dans ce Complément F_{IV} que l'évolution quantique du spin 1/2 reproduit exactement l'évolution classique d'un dipôle magnétique portant un moment cinétique qui lui est proportionnel ; ceci permet d'obtenir une image commode de l'évolution d'un spin dans un champ magnétique qui est la somme d'un champ constant et d'un autre tournant.

Or nous avons vu au Complément C_{IV} que tout système à deux niveaux est parfaitement isomorphe à un spin 1/2. Les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont associés aux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ du spin, et l'hamiltonien H_0 donne naissance aux deux énergies non perturbées $E_i = \hbar\omega_0/2$ et $E_f = -\hbar\omega_0/2$; on a donc $\omega_0 = \omega_{if}$. Nous supposons que la perturbation W couplant les deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ est l'analogue de l'effet d'un champ magnétique $\mathbf{B}_1$ tournant à la fréquence ω dans le plan xOy ; elle introduit

donc les éléments de matrice non diagonaux de (E-1), avec :

$$W_{if}(t) = \frac{\hbar\omega_1}{2}\ \mathrm{e}^{-i\omega t}$$
$$W_{fi}(t) = \frac{\hbar\omega_1}{2}\ \mathrm{e}^{i\omega t} \tag{E-2}$$

(le nombre ω_1 est supposé réel ; s'il ne l'est pas, un changement de la phase relative de $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ permet de satisfaire cette condition). Nous pouvons alors transposer directement les résultats du Complément F_{IV}, sans calcul supplémentaire. La relation (27) du Complément F_{IV} indique ainsi que la probabilité de transition est donnée par la “formule de Rabi” :

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \frac{(\omega_1)^2}{(\omega_1)^2 + (\omega - \omega_{if})^2} \sin^2\left[\sqrt{(\omega_1)^2 + (\omega - \omega_{if})^2}\ \frac{t}{2}\right] \tag{E-3}$$

Puisque les évolutions quantique et classique coïncident dans cette situation, on peut les interpréter simplement en termes de précession classique d'un moment magnétique autour d'un “champ efficace”. A résonance, le champ efficace se trouve dans le plan xOy, par exemple le long de l'axe Ox. Le spin, initialement parallèle à Oz, précesse alors en effectuant de grands cercles dans le plan yOz. La relation (E-3) indique que la probabilité de le trouver dans la direction opposée s'écrit alors :

$$\mathscr{P}_{if}(t) = \sin^2\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \tag{E-4}$$

qui oscille entre 0 et 1 avec une fréquence angulaire de précession $\omega_1 = 2W_{fi}/\hbar$, appelée “fréquence de Rabi”. Il est clair qu'une approche perturbative ne peut permettre [7] d'obtenir ce type d'oscillation, qui dure indéfiniment.

Lorsque la perturbation n'est pas résonnante, le champ efficace acquiert une composante le long de l'axe Oz, de sorte que la précession du moment magnétique s'effectue maintenant sur un cône ; son angle au sommet est d'autant plus petit que la fréquence ω est plus éloignée de la fréquence de résonance (Figure 2 du Complément F_{IV}). Il faut alors utiliser la relation complète (E-3) qui, à nouveau, prévoit une oscillation sinusoïdale. On remarque au passage que, si $|\omega - \omega_{if}| \gg W_{if}/2\hbar$, on retrouve le résultat des équations (C-11) et (C-12) du ChapitreXIII, qui fournissent donc une bonne approximation dans ce cas.

Remarque:

Les résultats qui précèdent supposent que la perturbation est assimilable à un champ tournant. Si l'on remplace dans (E-1) les exponentielles $\mathrm{e}^{\pm i\omega t}$ par des $\sin\omega t$ ou des $\cos\omega t$, on introduit deux champs tournants de fréquences opposées $\pm\omega$ qui agissent simultanément sur le système, et la situation est plus compliquée. Les résultats restent toutefois valables tant que la perturbation reste suffisamment faible (condition $\omega_1 \ll \omega_0$) et que ω n'est pas trop éloigné de l'une des deux résonances ($\omega \simeq \omega_0$ ou $\omega \simeq -\omega_0$).

7. Il faudrait sommer un nombre infini de termes de perturbation pour reconstruire le carré du sinus.

E-2. Perturbation aléatoire

Comme pour le spin 1/2 considéré ci-dessus, nous supposerons que la perturbation W n'a pas d'éléments diagonaux :

$$W_{ii} = W_{ff} = 0 \tag{E-5}$$

(le Complément $\mathrm{E}_{\mathrm{XIII}}$ présente un calcul plus général, où cette hypothèse n'est pas nécessaire).

Dans le § E-1, nous avons supposé que le système était initialement dans l'état $|\varphi_i\rangle$; seul $b_i(t = 0)$ était non nul, ce qui exclut toute superposition d'êtats à l'instant initial. Pour lever cette restriction, nous supposons maintenant que le système est, à un instant t, dans une superposition linéaire quelconque des états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = b_i(t)\mathrm{e}^{-iE_it/\hbar}\,|\varphi_i\rangle + b_f(t)\mathrm{e}^{-iE_ft/\hbar}\,|\varphi_f\rangle \tag{E-6}$$

Nous considérons ensuite un instant ultérieur $t + \Delta t$, et calculons l'évolution du système entre les instants t et $t + \Delta t$ à l'ordre 2 inclus en W.

E-2-a. Vecteur d'état du système à l'instant $t + \Delta t$ à l'ordre 2 inclus en W

A l'ordre zéro en perturbation, la relation (B-13) montre que $b_i(t + \Delta t)$ et $b_f(t + \Delta t)$ ne dépendent pas de Δt :

$$b_i^{(0)}(t + \Delta t) = b_i(t) \qquad ; \qquad b_f^{(0)}(t + \Delta t) = b_f(t) \tag{E-7}$$

Au premier ordre, nous utilisons la relation (B-14) pour $r = 1$; l'hypothèse (E-5) entraîne que b_i n'est couplé qu'à b_f, et inversement. Si nous intégrons sur le temps, nous obtenons :

$$\begin{aligned} b_i^{(1)}(t + \Delta t) &= \frac{1}{i\hbar}\, b_f(t) \int_t^{t+\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}t'} W_{if}(t')\mathrm{d}t' \\ &= \frac{1}{i\hbar}\, b_f(t) \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}(t+t'')} W_{if}(t + t'')\mathrm{d}t'' \end{aligned} \tag{E-8}$$

(avec $t'' = t' - t$) ainsi qu'une relation semblable où les indices i et f sont échangés :

$$b_f^{(1)}(t + \Delta t) = \frac{1}{i\hbar}\, b_i(t) \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{fi}(t+t'')} W_{fi}(t + t'')\mathrm{d}t'' \tag{E-9}$$

Le terme (E-8) décrit un atome qui était à l'instant t dans l'état $|\varphi_f\rangle$ et qui est passé à l'instant $t + t''$ dans l'état $|\varphi_i\rangle$; le terme (E-9) décrit le processus inverse.

Au second ordre, il nous faut à nouveau utiliser la relation (B-14), cette fois avec $r = 2$; après intégration, elle nous conduit à :

$$\begin{aligned} b_i^{(2)}(t + \Delta t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}t'} W_{if}(t') b_f^{(1)}(t')\mathrm{d}t' \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}(t+t'')} W_{if}(t + t'') b_f^{(1)}(t + t'')\mathrm{d}t'' \end{aligned} \tag{E-10}$$

Remplaçons dans cette expression la variable d'intégration t'' par t', puis reportons la relation (E-9) en y remplaçant Δt par t' ; nous obtenons :

$$\begin{aligned} b_i^{(2)}(t+\Delta t) &= -\frac{1}{\hbar^2}\, b_i(t) \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}(t+t')} W_{if}(t+t')\mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{e}^{i\omega_{fi}(t+t'')} W_{fi}(t+t'')\mathrm{d}t'' \\ &= -\frac{1}{\hbar^2}\, b_i(t) \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}t'} W_{if}(t+t')\mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t''} W_{fi}(t+t'')\mathrm{d}t'' \end{aligned} \tag{E-11}$$

Ce terme perturbatif décrit un atome qui était à l'instant t dans l'état $|\varphi_i\rangle$, qui est passé dans l'état $|\varphi_f\rangle$ à un instant $t+t''$ (compris entre t et $t+t'$), puis est revenu dans l'état $|\varphi_i\rangle$ à un instant t' (compris entre t et $t+\Delta t$). Ici aussi, on peut intervertir les indices i et f pour obtenir l'expression de l'amplitude de probabilité pour le processus inverse.

E-2-b. Probabilités moyennes d'occupation à l'ordre 2 inclus

Pour une réalisation donnée des variables aléatoires W_{if} et W_{fi}, la probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_i\rangle$ est $|b_i(t+\Delta t)|^2$. A l'ordre 2 en W, ce module au carré contient les termes suivants :

– le carré du module de $b_i^{(0)}(t+\Delta t)$, qui est d'ordre 0.

– un terme d'ordre 1 contenant le produit de $b_i^{(0)}(t+\Delta t)$ par le complexe conjugué de $b_i^{(1)}(t+\Delta t)$, ou l'inverse ; du fait de la condition (E-5), ce terme linéaire en W s'annule cependant par moyenne sur les réalisations possibles de W_{if} et W_{fi}, de sorte que nous n'en tiendrons pas compte.

– le module au carré de $b_i^{(1)}(t+\Delta t)$ qui est d'ordre 2.

– enfin le double de la partie réelle du produit de $b_i^{(0)}(t+\Delta t)$ par le complexe conjugué de $b_i^{(2)}(t+\Delta t)$, qui est également d'ordre 2.

Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} &|\, b_i(t+\Delta t)\,|^2 \simeq \\ &\quad |\, b_i^{(0)}(t+\Delta t)\,|^2 + |\, b_i^{(1)}(t+\Delta t)\,|^2 + 2\mathrm{Re}\left\{[b_i^{(0)}(t+\Delta t)] \times [b_i^{(2)}(t+\Delta t)]^*\right\} \end{aligned} \tag{E-12}$$

Cette expression est ré-écrite ci-dessous de façon différente. Nous regroupons le premier et le troisième terme dans une première ligne, le second terme étant mis dans la seconde ligne. De plus, pour le premier terme, nous utilisons (E-7) ; dans le troisième nous insérons la complexe conjuguée de la seconde ligne de (E-11), obtenue en remplaçant ω_{if} par ω_{fi} (et inversement) ainsi que W_{if} par W_{fi} (et inversement). Ceci nous conduit à :

$$\begin{aligned} &|\, b_i(t+\Delta t)\,|^2 \simeq \\ &\quad |\, b_i(t)\,|^2 \left(1 - \frac{2}{\hbar^2}\mathrm{Re} \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t+t')\mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{e}^{i\omega_{if}t''} W_{if}(t+t'')\mathrm{d}t''\right) \\ &\quad + |\, b_f(t)\,|^2\, \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t+t')\mathrm{d}t' \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}t''} W_{if}(t+t'')\mathrm{d}t'' \end{aligned} \tag{E-13}$$

Moyennons maintenant cette probabilité sur les diverses réalisations des variables aléatoires W_{fi} et W_{if}. Dans (E-13) apparaissent des produits de 2 éléments de matrice de W par des carrés des amplitudes $b_i(t)$ et $b_f(t)$. En toute rigueur, ces quantités ne sont pas mutuellement indépendantes, car l'état du système à l'instant t est déterminé par les valeurs de la perturbation aux instants antérieurs à t. Mais cette corrélation ne dure qu'un temps beaucoup plus court que Δt, de l'ordre du temps de corrélation τ_c des fonctions de W_{fi} et W_{if} – *cf.* relation (D-4) ; après un intervalle de temps très court τ_c suivant l'instant t, W_{fi} et W_{if} se sont décorrélés de la valeur des $|b_{i,f}(t)|^2$. Il devient alors possible d'effectuer séparément les calculs des deux valeurs moyennes :

$$\overline{| b_{i,f}(t) |^2 \times \text{Double intégrale}} \simeq \overline{| b_{i,f}(t) |^2} \times \overline{\text{Double intégrale}} \tag{E-14}$$

Les moyennes $\overline{| b_i(t) |^2}$ et $\overline{| b_f(t) |^2}$ des populations des états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ ne sont autres que les éléments diagonaux de l'opérateur densité (Complément E_{III}) ; si nous notons $\rho(t)$ cet opérateur, nous avons donc :

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{ii}(t) &= \overline{|b_i(t)|^2} \\ \tilde{\rho}_{ff}(t) &= \overline{|b_f(t)|^2}\end{aligned} \tag{E-15}$$

La vitesse de variation de $\tilde{\rho}_{ii}(t)$ entre les instants t et $t + \Delta t$ est :

$$\frac{\Delta\tilde{\rho}_{ii}(t)}{\Delta t} = \frac{\overline{|b_i(t+\Delta t)|^2} - \overline{|b_i(t)|^2}}{\Delta t} \tag{E-16}$$

La relation (E-13) fournit alors :

$$\frac{\Delta\tilde{\rho}_{ii}(t)}{\Delta t} = -\tilde{\rho}_{ii}(t)\,[J_1 + J_1^*] + \tilde{\rho}_{ff}(t)\; J_2 \tag{E-17}$$

où J_1 et J_2 sont des moyennes de doubles intégrales :

$$\begin{aligned}J_1 &= \frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{d}t'' \; \mathrm{e}^{-i\omega_{if}(t'-t'')}\overline{W_{fi}(t+t')W_{if}(t+t'')} \\ J_2 &= \frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t'' \; \mathrm{e}^{-i\omega_{if}(t'-t'')}\overline{W_{fi}(t+t')W_{if}(t+t'')}\end{aligned} \tag{E-18}$$

Le calcul de la valeur moyenne de ces deux doubles intégrales est semblable à celui qui a été mené au § D-2. Il est explicité ci-dessous et conduit à :

$$J_2 = \Gamma \tag{E-19}$$

$$J_1 = \frac{\Gamma}{2} + i\delta \tag{E-20}$$

Dans ces relations, Γ et δ s'expriment en fonction de la transformée de Fourier $\tilde{C}_{if}(\omega)$ de $C_{if}(\tau)$, introduite en (D-8). La constante Γ a été définie en (D-19) :

$$\Gamma = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar^2}\tilde{C}_{if}(\omega_{if}) = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} C_{if}(\tau)\; \mathrm{e}^{-i\omega_{if}\tau}\mathrm{d}\tau \tag{E-21}$$

et δ est défini par :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \; \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega_{if}} \; \tilde{C}_{if}(\omega) \tag{E-22}$$

où $\mathcal{P}$ désigne une partie principale (Appendice II, 1-b).

Calcul de J_1 ***et*** J_2 :

La double intégrale apparaissant dans J_2 a déjà été obtenue en (D-12), lors du calcul de la valeur de $\mathscr{P}_{if}(t)$; il suffit d'y remplacer t par Δt. Sa valeur est donnée en (D-18), qui devient ici $\Gamma\Delta t$, et qu'il faut ensuite diviser par Δt selon la définition (E-18) de J_2. Le résultat conduit alors à (E-19).

Le calcul de J_1 est semblable à celui de J_2, sauf que la borne supérieure de l'intégrale sur $\mathrm{d}t''$ est Δt au lieu de t'. Dans la première ligne de (E-18), on peut utiliser le changement de variables $t' - t'' = \tau$ pour transformer les intégrations selon :

$$\int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{d}t'' \Rightarrow - \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_{t'}^{0} \mathrm{d}\tau = \int_0^{\Delta t} \mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{d}\tau \tag{E-23}$$

Comme en (D-16) nous pouvons, lorsque $\Delta t \gg \tau_c$, remplacer la borne inférieure de l'intégrale sur $\mathrm{d}t'$ par quelques τ_c, sans changer appréciablement le résultat ; la borne supérieure de l'intégrale sur $\mathrm{d}\tau$ est alors supérieure à quelques τ_c et peut être remplacée par $+\infty$. L'intégrale sur $\mathrm{d}t'$ introduit alors simplement un facteur Δt, qui se simplifie avec celui du dénominateur de (E-18). Il vient ainsi :

$$J_1 \simeq \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\tau \; \mathrm{e}^{-i\omega_{if}\tau} \overline{W_{fi}(t')W_{if}(t'-\tau)} \tag{E-24}$$

soit, si l'on utilise la relation (D-9) pour introduire la transformée de Fourier de $C_{if}(\tau)$:

$$J_1 \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \, \tilde{C}_{if}(\omega) \int_0^{+\infty} \mathrm{d}\tau \, \mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{if})\tau} \tag{E-25}$$

L'intégrale sur τ introduit :

$$\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\tau \, \mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{if})\tau} \tag{E-26}$$

que nous rendons convergente en y insérant un facteur $\mathrm{e}^{-\varepsilon\tau}$ avec ε qui tend vers zéro. Nous obtenons alors :

$$\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\tau \, \mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{if}+i\varepsilon)\tau} = - \frac{1}{i(\omega - \omega_{if} + i\varepsilon)} = \frac{i}{\omega - \omega_{if} + i\varepsilon} \tag{E-27}$$

A la limite $\varepsilon \to 0$ nous avons donc, compte tenu de la relation (12) de l'Appendice II :

$$\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\tau \, \mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{if}+i\varepsilon)\tau} = \pi\delta(\omega - \omega_{if}) + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega - \omega_{if}} \tag{E-28}$$

Il nous suffit alors de reporter ce résultat dans (E-25) pour retrouver (E-20), où Γ et δ sont donnés par (E-21) et (E-22).

E-2-c. Equations d'évolution des populations

D'après (E-20), nous avons $J_1 + J_1^* = \Gamma$. En reportant ce résultat dans (E-17) et en utilisant (E-19), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\tilde{\rho}_{ii}(t)}{\Delta t} &= -\Gamma\tilde{\rho}_{ii}(t) + \Gamma\tilde{\rho}_{ff}(t) \\ \frac{\Delta\tilde{\rho}_{ff}(t)}{\Delta t} &= +\Gamma\tilde{\rho}_{ii}(t) - \Gamma\tilde{\rho}_{ff}(t) \end{aligned} \tag{E-29}$$

L'interprétation de ces deux équations est claire : à tout instant t le système passe de $|\varphi_i\rangle$ à $|\varphi_f\rangle$, et de $|\varphi_f\rangle$ à $|\varphi_i\rangle$, avec une probabilité par unité de temps constante et égale à Γ. Si, à l'instant t, les deux populations de $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont différentes, elles vont ensuite tendre toutes deux exponentiellement vers la même valeur (1/2), sans jamais revenir à leurs valeurs initiales. Cette irréversibilité aux temps longs est évidemment très différente de ce que nous avions obtenu pour un système à deux niveaux soumis à une perturbation sinusoïdale, à savoir un comportement oscillant et réversible, similaire à la précession de Rabi du spin 1/2 associé au système à deux niveaux (§ E-1).

On peut se demander comment il est possible de faire une prédiction correcte aux temps longs, alors que nous avons utilisé des calculs perturbatifs limités à l'ordre 2 inclus en W : des expressions comme (E-11) et (E-13) ne sont certainement plus valables aux grandes valeurs de Δt. Cette possibilité est liée au caractère aléatoire de la perturbation et à son temps de corrélation τ_c très court devant le temps d'évolution Γ^{-1}. En effet, à chaque instant t (même très éloigné de l'état initial $t = 0$) le système garde un souvenir très faible de son évolution passée : son évolution entre les instants t et $t + \Delta t$ ne dépend du passé de l'instant t que dans l'intervalle $[t - \tau_c, t]$. Si τ_c est très court devant Δt, l'évolution du système entre t et $t + \Delta t$ reste faible et peut être calculée de manière perturbative. Cela revient à subdiviser l'axe des temps en intervalles de largeur Δt, très longs devant τ_c mais cependant courts devant le temps caractéristique de l'évolution Γ^{-1}.

E-2-d. Equations d'évolution des cohérences

Outre les populations (E-15) des deux niveaux, il faut aussi considérer les "cohérences" qui existent entre eux, c'est-à-dire les éléments non diagonaux de l'opérateur densité :

$$\tilde{\rho}_{if}(t + \Delta t) = \overline{[b_i(t + \Delta t)]\ [b_f(t + \Delta t)]^*} \tag{E-30}$$

qui caractérisent l'existence de superpositions linéaires cohérentes des deux états. Cet élément non diagonal comprend un terme d'ordre zéro en perturbation, un terme d'ordre un, et un terme du second ordre. Le terme d'ordre zéro est une constante, puisque nous avons défini en (E-6) les coefficients $b_i(t)$ et $b_f(t)$ en représentation d'interaction (en représentation ordinaire, ceci correspond à l'évolution libre de la cohérence à sa fréquence de Bohr) ; ce terme existe en l'absence de perturbation et ne présente rien de nouveau. Le terme d'ordre 1 s'annule du fait que nous avons supposé que les valeurs moyennes des éléments de matrice de la perturbation sont nulles. A l'ordre 2 en W, ces cohérences sont obtenues en remplaçant, dans (E-30), $[b_i(t + \Delta t)]$ et $[b_f(t + \Delta t)]^*$ par leurs développements en puissances de W, puis en

prenant la valeur moyenne sur les diverses réalisations de la perturbation aléatoire. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{if}(t+\Delta t) - \tilde{\rho}_{if}(t) = & \overline{[b_i^{(0)}(t+\Delta t)]\ [b_f^{(2)}(t+\Delta t)]^*} \\ & + \overline{[b_i^{(2)}(t+\Delta t)]\ [b_f^{(0)}(t+\Delta t)]^*} \\ & + \overline{[b_i^{(1)}(t+\Delta t)]\ [b_f^{(1)}(t+\Delta t)]^*} + ..\end{aligned} \tag{E-31}$$

(i) Commençons par prendre en compte les deux premières lignes de cette relation (nous montrons plus bas pourquoi la troisième ligne peut être laissée de côté). Les termes d'ordre zéro, $[b_i^{(0)}(t+\Delta t)]$ et $[b_f^{(0)}(t+\Delta t)]^*$, restent égaux à leurs valeurs initiales, de sorte qu'on peut y remplacer Δt par zéro. L'utilisation de la seconde ligne de (E-11) nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}&[b_i^{(2)}(t+\Delta t)]\ [b_f^{(0)}(t+\Delta t)]^* \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} b_i(t)\ b_f^*(t) \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{i\omega_{if}t'} W_{if}(t+t')\mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{e}^{i\omega_{fi}t''} W_{fi}t''\mathrm{d}t''\end{aligned} \tag{E-32}$$

Il suffit alors de prendre la valeur moyenne de cette expression pour obtenir la deuxième ligne de (E-31).

Le terme de la première ligne de (E-31) est obtenu en intervertissant i et f dans la seconde ligne de (E-11), et en prenant le complexe conjugué. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}&[b_i^{(0)}(t+\Delta t)]\ [b_f^{(2)}(t+\Delta t)]^* \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} b_i(t)\ b_f^*(t) \int_0^{\Delta t} \mathrm{e}^{-i\omega_{fi}t'} W_{fi}^*(t+t')\mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{e}^{-i\omega_{if}t''} W_{if}^*(t+t'')\mathrm{d}t''\end{aligned} \tag{E-33}$$

Cette expression est égale à celle de (E-32) car $\omega_{fi} = -\omega_{if}$ et $W_{fi}^* = W_{if}$.

Prenons maintenant la valeur moyenne sur les W_{if} et W_{fi}. Comme plus haut, on peut moyenner indépendamment $b_i(t)b_f^*(t)$ et la double intégrale de (E-32). Le calcul de la valeur moyenne de cette double intégrale a déjà été effectué au § E-2-b ; il conduit à un résultat $\Delta t \times J_1$, où J_1 est donné en (E-20). Il faut doubler ce résultat puisque les deux termes (E-32) et (E-33) s'ajoutent, comme nous venons de le voir. On obtient finalement :

$$\tilde{\rho}_{if}(t+\Delta t) = \tilde{\rho}_{if}(t)[1 - 2J_1\,\Delta t] = \tilde{\rho}_{if}(t)[1 - \Delta t(\Gamma + 2i\delta)] \tag{E-34}$$

c'est-à-dire encore :

$$\frac{\Delta\tilde{\rho}_{if}(t)}{\Delta t} = \frac{\tilde{\rho}_{if}(t+\Delta t) - \tilde{\rho}_{if}(t)}{\Delta t} = -(\Gamma + 2i\delta)\ \tilde{\rho}_{if}(t) \tag{E-35}$$

Revenons maintenant aux composantes initiales $c_i(t)$ et $c_f(t)$ du vecteur d'état. La relation (B-8) indique que les éléments de la matrice densité construite à partir de ces composantes sont :

$$\rho_{if}(t) = \overline{[c_i(t)]\ [c_f(t)]^*} = \mathrm{e}^{-i(E_i - E_f)t/\hbar}\ \overline{[b_i(t)]\ [b_f(t)]^*} = \mathrm{e}^{-i\omega_{if}t}\tilde{\rho}_{if}(t) \tag{E-36}$$

de sorte que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_{if}(t) = -i\omega_{if}\ \tilde{\rho}_{if}(t)\ + \mathrm{e}^{-i\omega_{if}t}\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\tilde{\rho}_{if}(t) \tag{E-37}$$

Mais la dérivée de $\tilde{\rho}_{if}(t)$ est donnée par (E-35) si Δt est suffisamment court. Si nous reportons cette égalité dans (E-37), nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_{if}(t) = -\left[\Gamma + i\left(\omega_{if} + 2\delta\right)\right]\rho_{if}(t) \tag{E-38}$$

Ce résultat montre que la cohérence entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ est amortie avec un taux Γ, et que sa fréquence d'évolution est modifiée d'un déplacement 2δ.

(*ii*) La troisième ligne de (E-31) est proportionnelle à $\overline{b_f(t+\Delta t)b_i^*(t+\Delta t)}$ et donne donc naissance à un couplage entre $\tilde{\rho}_{if}(t+\Delta t)$ et $\tilde{\rho}_{fi}(t+\Delta t)$: la vitesse de variation de $\tilde{\rho}_{if}(t+\Delta t)$ dépend donc a priori de $\tilde{\rho}_{fi}(t+\Delta t)$. On peut cependant montrer que, si la perturbation aléatoire a statistiquement une symétrie de révolution [8] autour de l'axe Oz, cette troisième ligne est nulle ; la démonstration est donnée dans un cas plus général [9] au Complément $\mathrm{E_{XIII}}$.

E-2-e. Déplacements énergétiques

Le précédent calcul montre que les deux états sont déplacés par la perturbation, mais il n'indique pas quel est le déplacement de chaque état ; il prédit seulement que la différence des déplacements $\hbar(\delta_i - \delta_f)$ des deux états est égale à $2\hbar\delta$. On peut cependant montrer que δ_i et δ_f sont opposés, de sorte que $\delta_i = \delta$ et $\delta_f = -\delta$. La façon la plus claire pour s'en convaincre est d'utiliser la théorie de "l'atome habillé", présentée au Complément $\mathrm{C_{XX}}$; nous utilisons ici une démonstration plus élémentaire.

On peut imaginer qu'il existe un troisième état $|\varphi_k\rangle$, dit "spectateur", qui n'est pas couplé à la perturbation de sorte qu'il ne peut pas être déplacé par elle. Supposons alors qu'il existe une cohérence $\tilde{\rho}_{ik}(t)$ entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_k\rangle$, et étudions comment elle est modifiée par la perturbation agissant sur $|\varphi_i\rangle$. Le calcul de $\tilde{\rho}_{ik}(t+\Delta t)$ est en tous points analogue à celui de $\tilde{\rho}_{if}(t+\Delta t)$, sauf que $b_k(t+\Delta t)$ reste égal à $b_k(t)$ à tous les ordres en W (puisque l'état $|\varphi_k\rangle$ n'est pas sensible à la perturbation W). Si l'on remplace f par k dans (E-31), le seul terme non nul est alors celui de la seconde ligne, égal à $\overline{b_i^{(2)}(t+\Delta t)b_k^*(t)}$. La suite du calcul est la même que pour celui fait plus haut pour $\overline{b_i^{(2)}(t+\Delta t)b_f^*(t)}$ et conduit à un résultat identique à (E-32), avec bien sûr f remplacé par k. La moyenne sur W conduit alors à un résultat identique à (E-34) avec ici aussi f remplacé par k. Le facteur 2 multipliant J_1 est absent, puisque le terme de la première ligne de (E-31) n'intervient pas ici pour doubler celui de la seconde. On obtient finalement :

$$\frac{\Delta\tilde{\rho}_{ik}(t)}{\Delta t} = \frac{\tilde{\rho}_{ik}(t+\Delta t) - \tilde{\rho}_{ik}(t)}{\Delta t} = -(\frac{\Gamma}{2} + i\delta)\tilde{\rho}_{ik}(t) \tag{E-39}$$

La cohérence entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_k\rangle$ est donc amortie avec un taux $\Gamma/2$ et sa fréquence d'évolution, égale en l'absence de perturbation à $\omega_i - \omega_k$, est augmentée d'une

8. L'axe Oz est défini pour le spin 1/2 associé au système à deux niveaux.

9. Les éléments diagonaux de W ne sont en général pas nuls, de sorte que les cohérences peuvent être aussi couplées aux populations ; dans ce complément, W est supposé invariant dans une rotation par rapport à n'importe quel axe.

quantité $\hbar\delta$. Comme l'état $|\varphi_k\rangle$ n'est pas affecté par la perturbation, il en découle que c'est l'état $|\varphi_i\rangle$ qui est déplacé de $\delta_i = \hbar\delta$. Pour l'état $|\varphi_f\rangle$, il est déplacé de $\delta_f = -\hbar\delta$; en effet la différence entre les deux déplacements de $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ doit, d'après (E-35), être égale à $2\hbar\delta$.

Etudions enfin le signe de δ, dont l'expression est donnée en (E-22). Nous avons vu au § D-1 que $\tilde{C}_{if}(\omega)$ est réel ; nous supposons cette fonction positive dans un domaine de fréquences angulaires centré en $\omega = \omega_c$, nulle ailleurs. La relation (E-22) montre alors que :

$$\omega_c > \omega_{if} \quad \longrightarrow \quad \delta > 0 \quad ; \quad \omega_c < \omega_{if} \quad \longrightarrow \quad \delta < 0 \tag{E-40}$$

Si $E_i > E_f$, on a $\omega_{if} > 0$; lorsque $\omega_c > \omega_{if}$, la relation (E-38) montre que le déplacement δ augmente la différence d'énergie entre les deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Si $E_i < E_f$, on a $\omega_{if} < 0$; c'est maintenant lorsque $\omega_c < \omega_{if}$ que le déplacement augmente la différence d'énergie. Dans les deux cas, c'est donc lorsque $|\omega_c| > |\omega_{if}|$ que les deux niveaux d'énergie sont s'éloignent ; dans le cas contraire, ils se rapprochent.

E-3. Excitation optique d'un atome en raie large

Montrons enfin comment les considérations précédentes s'appliquent à l'étude de l'excitation d'un atome à deux niveaux par un rayonnement de large bande spectrale. Ce dernier est décrit comme une superposition incohérente de champs monochromatiques dont les fréquences ω s'étendent sur un intervalle de largeur $\Delta\omega$, et dont les phases sont aléatoires. Le couplage entre atome et rayonnement est alors effectivement une perturbation aléatoire, dont le temps de corrélation est d'autant plus court que $\Delta\omega$ est plus grand, comme nous le verrons plus bas. On se trouve ainsi dans le même cadre que celui des §§ D et E, dont les résultats peuvent directement être utilisés pour obtenir le taux d'absorption du rayonnement par l'atome, ainsi que les déplacements énergétiques dûs au couplage entre l'atome et le rayonnement [10].

E-3-a. Fonctions de corrélation de l'hamiltonien d'interaction

L'élément de matrice $W_{fi}(t)$ de la perturbation W associée au couplage atome-rayonnement peut s'écrire :

$$W_{fi}(t) = \langle\varphi_f| - DE(t)\,|\varphi_i\rangle = -\mathcal{D}E(t) \tag{E-41}$$

où D est l'opérateur moment dipolaire électrique de l'atome et $E(t)$ le champ électrique du rayonnement incident [11] ; nous avons posé :

$$\mathcal{D} = \langle\varphi_f|\, D\,|\varphi_i\rangle \tag{E-42}$$

et, pour simplifier, nous supposerons que $\mathcal{D}$ est réel (ceci peut être obtenu par un changement de la phase relative de $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$). La fonction de corrélation de la perturbation est alors proportionnelle à celle du champ électrique :

$$\overline{W_{fi}(t)\,W_{if}(t-\tau)} = \mathcal{D}^2\;\overline{E(t)\,E(t-\tau)} \tag{E-43}$$

10. Ce problème est également étudié dans le § 3-b du Complément A_{XIII} par une autre méthode, qui consiste à sommer les probabilités de transition associées à chacune des ondes monochromatiques formant le rayonnement incident.

11. Pour simplifier l'écriture des équations, nous ignorons ici le caractère vectoriel du champ $E(t)$ et du dipôle D.

Nous pouvons décomposer ce champ sur ses composantes de Fourier en écrivant :

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \ \mathrm{e}^{i\omega t} \ \tilde{E}(\omega) \tag{E-44}$$

avec, puisque le champ est réel :

$$\tilde{E}(-\omega) = \tilde{E}^*(\omega) \tag{E-45}$$

Nous supposons les phases de chacune des composantes ω mutuellement indépendantes et complètement aléatoires. Nous avons alors :

$$\overline{\tilde{E}(\omega)\tilde{E}^*(\omega')} = \overline{\left|\tilde{E}(\omega)\right|^2} \delta(\omega - \omega') = I(\omega) \ \delta(\omega - \omega') \tag{E-46}$$

où :

$$I(\omega) = \overline{\left|\tilde{E}(\omega)\right|^2} \tag{E-47}$$

décrit la distribution spectrale du rayonnement incident ; nous supposons que la fonction $I(\omega)$ a une largeur $\Delta\omega$.

Dans ces conditions, la fonction de corrélation (E-43) devient, compte tenu de (E-45) et (E-46) :

$$\begin{aligned} \overline{W_{fi}(t) W_{if}(t-\tau)} &= \frac{\mathcal{D}^2}{2\pi} \int \mathrm{d}\omega \int \mathrm{d}\omega' \ \mathrm{e}^{i\omega t} \ \mathrm{e}^{-i\omega'(t-\tau)} \ \overline{\tilde{E}(\omega)\tilde{E}^*(\omega')} \\ &= \frac{\mathcal{D}^2}{2\pi} \int \mathrm{d}\omega \ I(\omega) \ \mathrm{e}^{i\omega\tau} \end{aligned} \tag{E-48}$$

Nous notons en premier lieu que cette fonction ne dépend que de la diffférence des temps ; la perturbation est donc bien une fonction aléatoire stationnaire. En second lieu nous remarquons que, si la distribution spectrale du rayonnement incident $I(\omega)$ est une courbe en cloche de largeur $\Delta\omega$, la fonction de corrélation temporelle de la perturbation décroît en un temps τ_c inversement proportionnel à cette largeur :

$$\tau_c \simeq \frac{1}{\Delta\omega} \tag{E-49}$$

Si donc nous supposons que l'excitation de l'atome se fait en spectre suffisamment large, nous pouvons supposer le temps de corrélation τ_c aussi court que nécessaire pour remplir les conditions qui permettent d'appliquer les résultats des §§ D et E.

E-3-b. Taux d'absorption et déplacements lumineux

Nous pouvons utiliser la relation (E-48), qui indique que :

$$C_{if}(\omega) = \frac{\mathcal{D}^2}{\sqrt{2\pi}} \ I(\omega) \tag{E-50}$$

de sorte que la valeur (D-19) de Γ devient ici :

$$\Gamma = \frac{\mathcal{D}^2}{\hbar^2} I(\omega_{if}) \tag{E-51}$$

Or nous avons vu que Γ fournit la valeur du taux de transition par unité de temps entre les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Ce taux est donc proportionnel à $I(\omega_{fi})$, c'est-à-dire à la valeur de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle de la perturbation, évaluée à la fréquence ω_{fi} de la transition. Ce résultat est complètement différent de celui obtenu avec un rayonnement monochromatique qui, à résonance, donne naissance à une oscillation de Rabi entre les deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$.

Si l'on s'intéresse à la probabilité d'excitation de l'atome dans son état fondamental par le rayonnement, les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont alors respectivement les états inférieur et supérieur de la transition. On a donc :

$$E_i - E_f = \hbar\omega_{if} < 0 \tag{E-52}$$

La fréquence angulaire ω_{fi} qui apparaît dans (E-51) est alors négative : dans un processus d'absorption, ce sont les composantes de Fourier de fréquences ω négatives qui interviennent (cependant, pour un champ électrique en $\cos\omega t$ ou $\sin\omega t$, les composantes de fréquences positives ou négatives ont même intensité, de sorte que la distinction n'est pas essentielle). De plus, le calcul précédent reste valable lorsque $E_i - E_f > 0$, cas auquel on étudie un processus dit "émission stimulée" (ou encore émission induite) au cours duquel le rayonnement stimule la retombée de l'atome depuis un état excité vers l'état fondamental. Il est ainsi possible de justifier l'introduction par Einstein des coefficients B_{fi} et B_{if} décrivant les processus d'absorption et d'émission induite en présence du rayonnement du corps noir, qui est à large bande.

Nous pouvons également évaluer les déplacements énergétiques causés par la perturbation lumineuse. Les résultats du § E-2-c permettent de montrer que l'excitation de l'atome par un rayonnement de large bande donne aussi naissance à des déplacements $+\hbar\delta$ et $-\hbar\delta$ des états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$, appelés déplacements lumineux (ou "light-shifts" en anglais). Ils sont proportionnels à l'intégrale sur ω du produit de $I(\omega)$ par la partie principale de $1/(\omega - \omega_{if})$, le coefficient de proportionnalité étant positif :

$$\delta \propto \int \mathrm{d}\omega \; I(\omega) \mathscr{P} \frac{1}{\omega - \omega_{if}} \tag{E-53}$$

Ces déplacements lumineux sont proportionnels à l'intensité lumineuse puisqu'ils dépendent linéairement de $I(\omega)$. Leur signe dépend du désaccord entre la fréquence centrale ω_0 du rayonnement incident et la fréquence ω_{fi} de la transition atomique. Si ω_0 est supérieur à ω_{fi}, en d'autres termes si le rayonnement incident est désaccordé vers le bleu de la transition atomique, la relation (E-53) montre que δ est positif : le niveau $|\varphi_i\rangle$ est déplacé vers le haut et par suite le niveau $|\varphi_f\rangle$ vers le bas ; ces conclusions sont inversées si le rayonnement incident est désaccordé vers le rouge de la transition atomique. Nous reviendrons sur ces déplacements lumineux en utilisant le "point de vue de l'atome habillé" dans le Complément $\mathrm{C_{XX}}$, et verrons qu'ils existent aussi pour un atome excité par un champ monochromatique et qu'ils se révèlent des outils utiles pour manipuler les atomes.

Références et conseils de lecture :

Développement en perturbations de l'opérateur d'évolution : Messiah (1.17), Chap. XVII, §§ 1 et 2.

Modification soudaine ou adiabatique de l'hamiltonien : voir Messiah (1.17), Chap. XVII, § II ; Schiff (1.18), Chap. 8, § 35.

Représentations diagrammatiques de la série de perturbation (diagrammes de Feynman) : Ziman (2.26), Chap. 3 ; Mandl (2.9), Chap. 12 à 14 ; Bjorken et Drell (2.10), Chap. 16 et 17.

A_{XIII} : INTERACTION D'UN ATOME AVEC UNE ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Illustration, sur l'exemple très important de l'interaction entre un atome et une onde électromagnétique sinusoïdale, des considérations générales du § C-2 du Chapitre XIII. Introduction de notions fondamentales telles que : règles de sélection des transitions spectrales, absorption et émission induite de rayonnement, force d'oscillateur... Bien que de difficulté moyenne, peut être conseillé en première lecture par suite de l'importance des notions introduites pour la physique atomique.

B_{XIII} : RÉPONSES LINÉAIRE ET NON LINÉAIRE D'UN SYSTÈME À DEUX NIVEAUX SOUMIS À UNE PERTURBATION SINUSOÏDALE

Étude, sur un modèle simple, de quelques effets non linéaires apparaissant lors de l'interaction entre une onde électromagnétique et un système atomique (effets de saturation, transitions à plusieurs quanta...). Plus difficile que A_{XIII} (niveau troisième cycle) ; devrait donc être réservé pour une étude ultérieure.

C_{XIII} : OSCILLATIONS D'UN SYSTÈME ENTRE DEUX ÉTATS DISCRETS SOUS L'EFFET D'UNE PERTURBATION RÉSONNANTE

Étude du comportement, sur un intervalle de temps long, d'un système possédant des niveaux d'énergie discrets, lorsqu'il est soumis à une perturbation résonnante. Complète et précise les résultats du § C-2 du Chapitre XIII, qui ne sont valables que sur un intervalle de temps court. Relativement facile.

D_{XIII} : DÉSINTÉGRATION D'UN ÉTAT DISCRET COUPLÉ DE MANIÈRE RÉSONNANTE À UN CONTINUUM D'ÉTATS FINALS

Étude du comportement, sur un intervalle de temps long, d'un état discret couplé de manière résonnante à un continuum d'états finals. Complète et précise les résultats obtenus au § C-3 du Chapitre XIII (règle d'or de Fermi), qui n'ont été établis que pour des intervalles de temps courts ; démontre que la probabilité de présence dans le niveau discret subit une décroissance exponentielle et justifie la notion de durée de vie introduite de manière phénoménologique dans le Complément K_{III}. Se situe au niveau du troisième cycle. Important pour de très nombreuses applications physiques.

E_{XIII} : PERTURBATION ALEATOIRE DEPENDANT DU TEMPS, RELAXATION

Ce complément reprend de façon plus précise et générale l'étude des §§ D et E-2 sur les effets d'une perturbation aléatoire. On suppose satisfaite la condition de "rétrécissement par le mouvement", qui indique que le temps de mémoire de la perturbation est très court devant le temps nécessaire pour qu'elle ait un effet notable. Dans une première partie, ce complément donne les équations générales d'évolution des éléments de la matrice densité. Dans une seconde partie, la théorie est appliquée à un ensemble de spins 1/2 couplés à une perturbation aléatoire isotrope. Ce complément est important du fait des nombreuses applications possibles en résonance magnétique, optique, etc.

F_{XIII} : EXERCICES

L'exercice 10 peut être fait à la suite du Complément A_{XIII} ; très progressif, il fait étudier l'effet des degrés de liberté externes d'un système quantique sur les fréquences du rayonnement électromagnétique qu'il est susceptible d'absorber (effet Doppler, énergie de recul, effet Mössbauer).

Certains exercices (notamment les exercices 8 et 9) sont d'un niveau plus difficile que ceux des autres compléments, mais étudient des phénomènes physiques importants.

Complément A_{XIII}

Interaction d'un atome avec une onde électromagnétique

1 Hamiltonien d'interaction. Règles de sélection 1352

1-a Champs et potentiels associés à une onde électromagnétique plane 1352

1-b Hamiltonien d'interaction à la limite des faibles intensités 1353

1-c Hamiltonien dipolaire électrique 1354

1-d Hamiltonien dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique 1359

2 Excitation non résonnante. Comparaison avec le modèle de l'électron élastiquement lié 1362

2-a Modèle classique de l'électron élastiquement lié 1362

2-b Calcul quantique du moment dipolaire induit 1364

2-c Discussion physique. Force d'oscillateur 1364

3 Excitation résonnante. Absorption et émission induite 1365

3-a Probabilité de transition associée à une onde monochromatique 1365

3-b Excitation par un spectre large. Probabilité de transition par unité de temps 1366

Dans le § C du Chapitre XIII, nous avons étudié le cas particulier d'une perturbation dépendant sinusoïdalement du temps : $W(t) = W \sin \omega t$; nous avons ainsi mis en évidence le phénomène de résonance qui se produit lorsque ω est voisin de l'une des pulsations de Bohr $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ du système physique étudié.

Un exemple particulièrement important d'application de cette théorie est l'interaction d'un atome avec une onde électromagnétique monochromatique. L'étude de cet exemple nous permettra dans ce complément d'illustrer les considérations générales du Chapitre XIII et de préciser un certain nombre de notions fondamentales de physique atomique telles que : règles de sélection des transitions spectrales, absorption et émission induite de rayonnement, forces d'oscillateur, etc.

Comme dans le Chapitre XIII, nous allons limiter les calculs de perturbation au premier ordre. Quelques effets d'ordre supérieur dans l'interaction d'un atome avec une onde électromagnétique (effets “non linéaires”) seront abordés ensuite dans le Complément B_{XIII}.

Nous commencerons, dans une première partie (§ 1), par analyser la structure de l'hamiltonien d'interaction entre un atome et le champ électromagnétique. Ceci nous permettra d'isoler les termes dipolaire électrique, dipolaire magnétique, quadrupolaire électrique, et d'étudier les règles de sélection correspondantes. Puis nous calculerons le moment dipolaire électrique induit par une onde incidente non résonnante (§ 2), et comparerons les résultats ainsi obtenus avec ceux du modèle de l'électron élastiquement lié. Enfin, nous étudierons (§ 3) les processus d'absorption et d'émission induite de rayonnement, qui apparaissent lors de l'excitation résonnante d'un atome.

Remarque:

Dans tous les compléments du Chapitre XIII l'atome est traité quantiquement, mais le champ électromagnétique est traité classiquement, comme une perturbation dépendant du temps agissant sur l'atome. Dans le Chapitre XX et ses compléments, nous proposerons une étude plus élaborée mettant en œuvre un traitement pleinement quantique de l'atome et du champ ; l'hamiltonien d'interaction est alors indépendant du temps. Ceci permettra de décrire un plus grand nombre d'effets physiques, par exemple l'émission spontanée de photons par des atomes dans des états excités, effet qui n'apparaît pas si le champ est traité classiquement.

1. Hamiltonien d'interaction. Règles de sélection

1-a. Champs et potentiels associés à une onde électromagnétique plane

Considérons une onde électromagnétique plane [1], de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (parallèle à Oy), de pulsation $\omega = ck$; le champ électrique de l'onde est parallèle à Oz, le champ magnétique à Ox (Fig. 1).

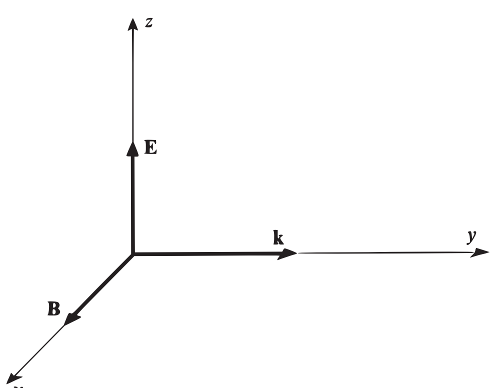


FIGURE *1 – Champs électrique E et magnétique B d'une onde plane de vecteur d'onde* $\mathbf{k}$.

Pour une telle onde on peut toujours, par un choix convenable de jauge (*cf.* Appendice III, § 4-b-α), prendre le potentiel scalaire $U(\mathbf{r}, t)$ nul ; le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ est alors donné par l'expression réelle :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{A}_0 \mathbf{e}_z \mathrm{e}^{i(ky-\omega t)} + \mathcal{A}_0^* \mathbf{e}_z \mathrm{e}^{-i(ky-\omega t)} \tag{1}$$

où $\mathcal{A}_0$ est une constante complexe dont l'argument dépend du choix de l'origine des temps. Il vient alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = i\omega \mathcal{A}_0 \mathbf{e}_z \mathrm{e}^{i(ky-\omega t)} - i\omega \mathcal{A}_0^* \mathbf{e}_z \mathrm{e}^{-i(ky-\omega t)} \tag{2}$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = ik\mathcal{A}_0 \mathbf{e}_x \mathrm{e}^{i(ky-\omega t)} - ik\mathcal{A}_0^* \mathbf{e}_x \mathrm{e}^{-i(ky-\omega t)} \tag{3}$$

Choisissons l'origine des temps de façon que la constante $\mathcal{A}_0$ soit imaginaire pure

1. Pour simplifier, nous nous limitons ici au cas d'une onde plane ; les résultats obtenus dans ce complément peuvent cependant être généralisés à un champ électromagnétique quelconque.

et posons :

$$i\omega\mathcal{A}_0 = \frac{\mathcal{E}}{2} \tag{4a}$$

$$ik\mathcal{A}_0 = \frac{\mathcal{B}}{2} \tag{4b}$$

où $\mathcal{E}$ et $\mathcal{B}$ sont deux quantités réelles telles que :

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{B}} = \frac{\omega}{k} = c \tag{5}$$

Il vient alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathcal{E}\mathbf{e}_z \cos(ky - \omega t) \tag{6}$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r},t) = \mathcal{B}\mathbf{e}_x \cos(ky - \omega t) \tag{7}$$

$\mathcal{E}$ et $\mathcal{B}$ sont donc les amplitudes des champs électrique et magnétique de l'onde plane considérée.

Calculons enfin le vecteur de Poynting [2] $\mathbf{G}$ associé à cette onde plane :

$$\mathbf{G} = \varepsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B} \tag{8}$$

En remplaçant dans (8) $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ par leurs expressions (6) et (7) et en prenant la valeur moyenne dans le temps sur un grand nombre de périodes, on obtient grâce à (5) :

$$\overline{\mathbf{G}} = \varepsilon_0 c \frac{\mathcal{E}^2}{2} \mathbf{e}_y \tag{9}$$

1-b. Hamiltonien d'interaction à la limite des faibles intensités

L'onde précédente interagit avec un électron atomique (de masse m, de charge q) situé à une distance r de O et lié à ce point O par un potentiel central $V(r)$ (créé par un noyau supposé immobile en O). L'hamiltonien quantique de cet électron s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m}[\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R},t)]^2 + V(R) - \frac{q}{m}\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R},t) \tag{10}$$

Le dernier terme de (10) représente l'interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique oscillant de l'onde plane ; $\mathbf{A}(\mathbf{R},t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{R},t)$ sont des opérateurs obtenus en remplaçant, dans les expressions classiques (1) et (3), x, y, z par les observables X, Y, Z.

Dans le développement du carré qui figure au second membre de (10), il faudrait en principe prendre garde au fait que $\mathbf{P}$ ne commute pas en général avec une fonction de $\mathbf{R}$. Une telle précaution est cependant inutile dans le cas présent : en effet, comme $\mathbf{A}$ est parallèle à Oz [*cf.* formule (1)], seule la composante P_z intervient dans le double produit ; or P_z commute avec la composante Y de $\mathbf{R}$ qui est la seule à apparaître dans l'expression (1) de $\mathbf{A}(\mathbf{R},t)$. On peut donc écrire :

$$H = H_0 + W(t) \tag{11}$$

2. Rappelons que le flux d'énergie à travers un élément de surface dS perpendiculaire au vecteur unitaire $\mathbf{n}$ est $\mathbf{G} \cdot \mathbf{n}\, \mathrm{d}S$.

où :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(R) \tag{12}$$

est l'hamiltonien atomique, et :

$$W(t) = -\frac{q}{m}\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R},t) - \frac{q}{m}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{R},t) + \frac{q^2}{2m}[\mathbf{A}(\mathbf{R},t)]^2 \tag{13}$$

est l'hamiltonien d'interaction avec l'onde plane incidente [les éléments de matrice de $W(t)$ tendent vers zéro lorsque $\mathcal{A}_0$ tend vers zéro].

Les deux premiers termes du second membre de (13) dépendent linéairement de $\mathcal{A}_0$, le troisième en dépend quadratiquement. Avec les sources lumineuses usuelles, les intensités sont suffisamment faibles pour que l'on puisse négliger l'effet du terme en $\mathcal{A}_0^2$ devant celui du terme en $\mathcal{A}_0$. Nous écrirons donc :

$$W(t) \simeq W_I(t) + W_{II}(t) \tag{14}$$

avec :

$$W_I(t) = -\frac{q}{m}\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R},t) \tag{15}$$

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{R},t) \tag{16}$$

Evaluons l'ordre de grandeur relatif des éléments de matrice de $W_I(t)$ et $W_{II}(t)$ entre deux états liés de l'électron : ceux de $\mathbf{S}$ sont de l'ordre de $\hbar$, $\mathbf{B}$ est de l'ordre de $k\mathcal{A}_0$ [cf. formule (3)], de sorte que :

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{\frac{q}{m}\hbar k\mathcal{A}_0}{\frac{q}{m}p\mathcal{A}_0} = \frac{\hbar k}{p} \tag{17}$$

D'après les relations de Heisenberg, $\hbar/p$ est au plus de l'ordre des dimensions atomiques (caractérisées par le rayon de Bohr $a_0 \simeq 0,5$ Å) ; k est égal à $2\pi/\lambda$, où λ est la longueur d'onde associée à l'onde incidente. Dans les domaines spectraux utilisés en physique atomique (domaines optique ou hertzien), λ est très supérieur à a_0, de sorte que :

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \tag{18}$$

1-c. Hamiltonien dipolaire électrique

α. Approximation dipolaire électrique. Interprétation physique

En utilisant l'expression (1) de $\mathbf{A}(\mathbf{R},t)$, on peut mettre $W_I(t)$ sous la forme :

$$W_I(t) = -\frac{q}{m}P_z[\mathcal{A}_0\mathrm{e}^{ikY}\,\mathrm{e}^{-i\omega t} + \mathcal{A}_0^*\mathrm{e}^{-ikY}\,\mathrm{e}^{i\omega t}] \tag{19}$$

Développons l'exponentielle $\mathrm{e}^{\pm ikY}$ en puissances de kY :

$$\mathrm{e}^{\pm ikY} = 1 \pm ikY - \frac{1}{2}k^2Y^2 + ... \tag{20}$$

Y étant de l'ordre des dimensions atomiques, on a comme plus haut :

$$kY \simeq \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \tag{21}$$

On obtiendra donc une bonne approximation de W_I en ne gardant que le premier terme du développement (20). Soit W_{DE} l'opérateur obtenu en remplaçant dans le second membre de (19) $\mathrm{e}^{\pm ikY}$ par 1. Il vient, compte tenu de (4.a) :

$$W_{DE}(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega} P_z \sin\omega t \tag{22}$$

$W_{DE}(t)$ est appelé “hamiltonien dipolaire électrique”. L'approximation dipolaire électrique, qui repose sur les conditions (18) et (21), consiste donc à négliger $W_{II}(t)$ devant $W_I(t)$ et à confondre $W_I(t)$ et $W_{DE}(t)$:

$$W(t) \simeq W_{DE}(t) \tag{23}$$

Montrons que si l'on remplace $W(t)$ par $W_{DE}(t)$, l'électron oscille comme s'il était soumis à un champ électrique *uniforme* sinusoïdal $\mathcal{E}\mathbf{e}_z \cos\omega t$, dont l'amplitude coïncide avec celle du champ électrique de l'onde plane incidente évalué au point O. Physiquement, ceci signifie que la fonction d'onde de l'électron lié est trop localisée autour de O pour que l'électron puisse “sentir” les variations spatiales du champ électrique de l'onde plane incidente. Calculons donc l'évolution de $\langle\mathbf{R}\rangle(t)$. Le théorème d'Ehrenfest (*cf.* Chap. III, § D-1-d) donne :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\mathbf{R}\rangle = \dfrac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{R}, H_0 + W_{DE}]\rangle = \dfrac{\langle\mathbf{P}\rangle}{m} + \dfrac{q\mathcal{E}}{m\omega}\mathbf{e}_z \sin\omega t \\ \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\mathbf{P}\rangle = \dfrac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{P}, H_0 + W_{DE}]\rangle = -\langle\boldsymbol{\nabla}V(R)\rangle \end{cases} \tag{24}$$

En éliminant $\langle\mathbf{P}\rangle$ entre les deux équations précédentes, on obtient après un calcul simple :

$$m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle\mathbf{R}\rangle = -\langle\boldsymbol{\nabla}V(R)\rangle + q\mathcal{E}\mathbf{e}_z \cos\omega t \tag{25}$$

ce qui constitue bien le résultat annoncé : le centre du paquet d'ondes associé à l'électron se déplace comme une particule de masse m et de charge q qui, en plus de la force centrale de liaison atomique [premier terme du second membre de (25)], serait soumise à l'action d'un champ électrique uniforme [dernier terme de (25)].

Remarque:

L'expression (22) de l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique semble assez inhabituelle pour une particule de charge q interagissant avec un champ électrique uniforme $\mathbf{E} = \mathcal{E}\mathbf{e}_z \cos\omega t$. On écrirait plutôt l'hamiltonien d'interaction sous la forme :

$$W'_{DE}(t) = -\mathbf{D}\cdot\mathbf{E} = -q\mathcal{E}Z\cos\omega t \tag{26}$$

où $\mathbf{D} = q\mathbf{R}$ est le moment dipolaire électrique associé à l'électron.

En fait, les deux expressions (22) et (26) sont équivalentes ; nous allons montrer que l'on peut passer de l'une à l'autre par un changement de jauge (qui ne modifie

pas le contenu physique de la mécanique quantique ; *cf.* Complément H_{III}). La jauge utilisée pour obtenir (22) est :

$$\begin{cases} \mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \dfrac{\mathcal{E}}{\omega}\mathbf{e}_z \sin(ky - \omega t) & \text{(27a)} \\ U(\mathbf{r},t) = 0 & \text{(27b)} \end{cases}$$

[pour écrire (27a), on a remplacé dans (1) $\mathcal{A}_0$, par $\mathcal{E}/2i\omega$; *cf.* relation (4a)]. Considérons alors le changement de jauge associé à la fonction :

$$\chi(\mathbf{r},t) = z\frac{\mathcal{E}}{\omega}\sin\omega t \tag{28}$$

Nous introduisons ainsi une nouvelle jauge $\{\mathbf{A}', U'\}$ caractérisée par :

$$\begin{cases} \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \boldsymbol{\nabla}\chi = \mathbf{e}_z\dfrac{\mathcal{E}}{\omega}[\sin(ky - \omega t) + \sin\omega t] & \text{(29a)} \\ U' = U - \dfrac{\partial\chi}{\partial t} = -z\mathcal{E}\cos\omega t & \text{(29b)} \end{cases}$$

L'approximation dipolaire électrique revient à remplacer partout ky par 0. On voit alors que dans cette approximation :

$$\mathbf{A}' \simeq \mathbf{e}_z\frac{\mathcal{E}}{\omega}[\sin(-\omega t) + \sin\omega t] = 0 \tag{30}$$

Si de plus on néglige comme plus haut les termes d'interaction magnétique liés au spin, il vient pour l'hamiltonien du système :

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{2m}(\mathbf{P} - q\mathbf{A}')^2 + V(R) + qU'(\mathbf{R},t) \\ &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(R) + qU'(\mathbf{R},t) \\ &= H_0 + W'(t) \end{aligned} \tag{31}$$

où H_0 est l'hamiltonien atomique donné en (12) et :

$$W'(t) = qU'(\mathbf{R},t) = -qZ\mathcal{E}\cos\omega t = W'_{DE}(t) \tag{32}$$

est la forme usuelle (26) de l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique.

Rappelons que l'état du système n'est plus décrit par le même ket lorsqu'on passe de la jauge (27) à la jauge (29) (*cf.* Complément H_{III}). Le remplacement de $W_{DE}(t)$ par $W'_{DE}(t)$ s'accompagne donc nécessairement d'un changement du vecteur d'état, le contenu physique restant bien sûr le même.

Dans toute la suite de ce complément, nous continuerons d'utiliser la jauge (27).

β. *Eléments de matrice de l'hamiltonien dipolaire électrique*

Nous aurons besoin plus loin de l'expression des éléments de matrice de W_{DE} entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$, états propres de H_0 de valeurs propres E_i et E_f. D'après (22), ces éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle\varphi_f|W_{DE}(t)|\varphi_i\rangle = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega}\sin\omega t\langle\varphi_f|P_z|\varphi_i\rangle \tag{33}$$

Il est facile de remplacer, au second membre de (33), les éléments de matrice de P_z par ceux de Z. En effet, dans la mesure où l'on néglige tous les effets magnétiques dans l'hamiltonien atomique [*cf.* expression (12) de H_0], on peut écrire :

$$[Z, H_0] = i\hbar \frac{\partial H_0}{\partial P_z} = i\hbar \frac{P_z}{m} \tag{34}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \langle\varphi_f|[Z, H_0]|\varphi_i\rangle &= \langle\varphi_f|ZH_0 - H_0Z|\varphi_i\rangle \\ &= -(E_f - E_i)\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle = \frac{i\hbar}{m}\langle\varphi_f|P_z|\varphi_i\rangle \end{aligned} \tag{35}$$

On en déduit, en introduisant la pulsation de Bohr $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$:

$$\langle\varphi_f|P_z|\varphi_i\rangle = im\omega_{fi}\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle \tag{36}$$

et par suite :

$$\langle\varphi_f|W_{DE}(t)|\varphi_i\rangle = iq\frac{\omega_{fi}}{\omega}\mathcal{E}\sin\omega t\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle \tag{37}$$

Les éléments de matrice de $W_{DE}(t)$ sont donc finalement proportionnels à ceux de Z.

Remarque:

Le fait que ce soit l'élément de matrice de Z qui apparaît dans (37) provient de ce que nous avons pris le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ parallèle à Oz. En pratique, on peut être amené à prendre un trièdre $Oxyz$ lié, non pas à la polarisation lumineuse, mais aux symétries des états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$; par exemple, si les atomes sont plongés dans un champ magnétique uniforme $\mathbf{B}_0$, l'axe de quantification le plus commode pour étudier leurs états stationnaires $|\varphi_n\rangle$ est évidemment parallèle à $\mathbf{B}_0$. La polarisation du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ peut alors être quelconque par rapport à Oz ; il suffit dans ce cas de remplacer dans (37) l'élément de matrice de Z par celui d'une combinaison linéaire de X, Y et Z.

γ. *Règles de sélection des transitions dipolaires électriques*

Si l'élément de matrice de W_{DE} entre les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ est différent de zéro, c'est-à-dire encore si $\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle$ est non nul [3], on dit que la transition $|\varphi_i\rangle \longrightarrow |\varphi_f\rangle$ est dipolaire électrique : pour étudier les transitions induites entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ par l'onde incidente, on pourra alors remplacer $W(t)$ par $W_{DE}(t)$. Si au contraire l'élément de matrice de $W_{DE}(t)$ entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ est nul, il faudra pousser plus loin le développement de $W(t)$ et la transition correspondante sera soit dipolaire magnétique, soit quadrupolaire électrique, etc. [4]. (voir paragraphes suivants). Comme

3. Il suffit en fait que l'un des trois nombres $\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle$, $\langle\varphi_f|X|\varphi_i\rangle$ ou $\langle\varphi_f|Y|\varphi_i\rangle$ soit différent de zéro (*cf.* remarque du § β précédent).

4. Il peut d'ailleurs se faire que tous les termes du développement aient des éléments de matrice nuls : on dit alors que la transition est interdite à tous les ordres (il est possible de montrer que c'est toujours le cas si $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ ont tous deux un moment cinétique nul)

$W_{DE}(t)$ est beaucoup plus grand que les termes suivants du développement de $W(t)$ en puissances de a_0/λ, les transitions dipolaires électriques seront de loin les plus intenses. En fait, la plupart des raies optiques émises par les atomes correspondent à des transitions dipolaires électriques.

Soient :

$$\begin{cases} \varphi_{n_i,l_i,m_i}(\mathbf{r}) = R_{n_i,l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta,\varphi) \\ \varphi_{n_f,l_f,m_f}(\mathbf{r}) = R_{n_f,l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta,\varphi) \end{cases} \tag{38}$$

les fonctions d'onde associées à $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Comme :

$$z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\; r\, Y_1^0(\theta) \tag{39}$$

l'élément de matrice de Z entre $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ est proportionnel à l'intégrale angulaire :

$$\int \mathrm{d}\Omega\; Y_{l_f}^{m_f *}(\theta,\varphi)\; Y_1^0(\theta)\; Y_{l_i}^{m_i}(\theta,\varphi) \tag{40}$$

D'après les résultats du Complément C_X, cette intégrale n'est différente de zéro que si :

$$l_f = l_i \pm 1 \tag{41}$$

et :

$$m_f = m_i \tag{42}$$

En fait, il suffirait de prendre une autre polarisation du champ électrique (par exemple parallèle à Ox ou Oy ; voir remarque du § β) pour avoir :

$$m_f = m_i \pm 1 \tag{43}$$

En regroupant (41), (42) et (43), on obtient finalement les règles de sélection des transitions dipolaires électriques :

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \tag{44a}$$

$$\Delta m = m_f - m_i = -1, 0, +1 \tag{44b}$$

Remarques:

(*i*) Z est un opérateur impair. Il ne peut connecter que deux états de parité différente. Comme les parités de $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont celles de l_i et l_f, $\Delta l = l_f - l_i$ doit être impair, ce qui est compatible avec (44a).

(*ii*) S'il existe un couplage spin-orbite $\xi(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ entre $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ (*cf.* Chap. XII, § B-1-b-β), les états stationnaires de l'électron sont repérés par les nombres quantiques l, s, J, m_J (avec $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$). Les règles de sélection des transitions dipolaires électriques s'obtiennent en cherchant les éléments de matrice non nuls de $\mathbf{R}$ dans la base $\{|l, s, J, m_J\rangle\}$. En utilisant les développements de ces vecteurs de

base sur les kets $|l, m\rangle|s, m_S\rangle$ (*cf.* Complément A_X, § 2), on trouve à partir de (44a) et (44b) les règles de sélection :

$$\Delta J = 0,\ \pm 1 \tag{45a}$$

$$\Delta l = \pm 1 \tag{45b}$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \tag{45c}$$

Notons qu'une transition $\Delta J = 0$ n'est pas interdite [sauf si $J_i = J_f = 0$; *cf.* note de la page précédente] ; ceci provient de ce que J n'est pas lié à la parité du niveau.

Signalons enfin que les règles de sélection (45a), (45b) et (45c) se généralisent aux atomes à plusieurs électrons.

1-d. Hamiltonien dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique

α. *Termes d'ordre supérieur dans l'hamiltonien d'interaction*

On peut écrire l'hamiltonien d'interaction donné en (14) sous la forme :

$$W(t) = W_I(t) + W_{II}(t) = W_{DE}(t) + [W_I(t) - W_{DE}(t)] + W_{II}(t) \tag{46}$$

Nous avons étudié jusqu'ici $W_{DE}(t)$. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, le rapport de $W_I(t) - W_{DE}(t)$ et $W_{II}(t)$ à $W_{DE}(t)$ est de l'ordre de a_0/λ.

Pour calculer $W_I(t) - W_{DE}(t)$, il suffit de remplacer dans (19) $\text{e}^{\pm ikY}$ par $\text{e}^{\pm ikY} - 1 \simeq \pm ikY + ...$, ce qui donne :

$$W_I(t) - W_{DE}(t) = -\frac{q}{m}[ik\mathcal{A}_0\text{e}^{-i\omega t} - ik\mathcal{A}_0^*\text{e}^{i\omega t}]P_zY + ... \tag{47}$$

soit encore, compte tenu de (4b) :

$$W_I(t) - W_{DE}(t) = -\frac{q}{m}\mathcal{B}\cos\omega t P_zY + ... \tag{48}$$

Si l'on écrit P_zY sous la forme :

$$P_zY = \frac{1}{2}(P_zY - ZP_y) + \frac{1}{2}(P_zY + ZP_y) = \frac{1}{2}L_x + \frac{1}{2}(P_zY + ZP_y) \tag{49}$$

on obtient finalement :

$$W_I(t) - W_{DE}(t) = -\frac{q}{2m}L_x\mathcal{B}\cos\omega t - \frac{q}{2m}\mathcal{B}\cos\omega t[YP_z + ZP_y] + ... \tag{50}$$

Dans l'expression de $W_{II}(t)$ [formules (16) et (3)], il est justifié de remplacer $\text{e}^{\pm ikY}$ par 1. On obtient ainsi un terme d'ordre a_0/λ par rapport à $W_I(t)$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que $W_I(t) - W_{DE}(t)$:

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{m}S_x\mathcal{B}\cos\omega t + ... \tag{51}$$

En reportant (50) et (51) dans (46) et en regroupant les termes de façon différente, on obtient :

$$W(t) = W_{DE}(t) + W_{DM}(t) + W_{QE}(t) + ... \tag{52}$$

avec :

$$W_{DM} = -\frac{q}{2m}(L_x + 2S_x)\mathcal{B}\cos\omega t \tag{53}$$

$$W_{QE} = -\frac{q}{2mc}(YP_z + ZP_y)\mathcal{E}\cos\omega t \tag{54}$$

[on a remplacé $\mathcal{B}$ par $\mathcal{E}/c$ dans (54)] ; W_{DM} et W_{QE} (qui sont à priori du même ordre de grandeur) sont respectivement les hamiltoniens dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

β. *Transitions dipolaires magnétiques*

On appelle transitions dipolaires magnétiques les transitions induites par W_{DM} ; W_{DM} représente l'interaction du moment magnétique total de l'électron avec le champ magnétique oscillant de l'onde incidente.

Les règles de sélection des transitions dipolaires magnétiques s'obtiennent en étudiant les conditions auxquelles doivent satisfaire $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ pour que W_{DM} ait un élément de matrice non nul entre ces deux états. Comme ni L_x ni S_x ne changent le nombre quantique l, on doit avoir tout d'abord $\Delta l = 0$. L_x change la valeur propre m_L de L_z de ± 1, ce qui donne $\Delta m_L = \pm 1$; d'autre part, S_x change la valeur propre m_S de S_z de ± 1, de sorte que $\Delta m_S = \pm 1$. Notons d'ailleurs que, si le champ magnétique de l'onde incidente était parallèle à Oz, on aurait $\Delta m_L = 0$ et $\Delta m_S = 0$. En regroupant les résultats précédents, on obtient finalement les règles de sélection des transitions dipolaires magnétiques :

$$\begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta m_L = \pm 1, 0 \\ \Delta m_S = \pm 1, 0 \end{cases} \tag{55}$$

Remarque:

En présence d'un couplage spin-orbite, les états propres de H_0 sont repérés par les nombres quantiques l et J. Les opérateurs L_x et S_x ne commutant pas avec $\mathbf{J}^2$, W_{DM} peut connecter des états de même l mais de J différents. En utilisant les formules de composition d'un moment cinétique l et d'un moment cinétique 1/2 (*cf.* Complément A_X, § 2), on peut montrer aisément que les règles de sélection (55) deviennent :

$$\begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta J = \pm 1, 0 \\ \Delta m_J = \pm 1, 0 \end{cases} \tag{56}$$

Notons que la transition hyperfine $F = 0 \leftrightarrow F = 1$ de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène (*cf.* Chap. XII, § D) est une transition dipolaire magnétique car les composantes de $\mathbf{S}$ ont des éléments de matrice non nuls entre les états de la multiplicité $F = 1$ et l'état $|F = 0, m_F = 0\rangle$.

γ. *Transitions quadrupolaires électriques*

En utilisant (34), on peut écrire :

$$\begin{aligned} YP_z + ZP_y = YP_z + P_yZ &= \frac{m}{i\hbar}\{Y[Z,H_0] + [Y,H_0]Z\} \\ &= \frac{m}{i\hbar}(YZH_0 - H_0YZ) \end{aligned} \tag{57}$$

d'où l'on tire comme en (36) :

$$\langle\varphi_f|W_{QE}(t)|\varphi_i\rangle = \frac{q}{2ic}\omega_{fi}\langle\varphi_f|YZ|\varphi_i\rangle\mathcal{E}\cos\omega t \tag{58}$$

L'élément de matrice de $W_{QE}(t)$ est donc proportionnel à celui de YZ, qui est une composante de l'opérateur moment quadrupolaire électrique de l'atome (*cf.* Complément E_X). De plus, il apparaît dans l'expression (58) la quantité :

$$\frac{q\omega_{fi}}{c}\mathcal{E} = q\frac{\omega_{fi}}{\omega}\frac{\omega}{c}\mathcal{E} = q\frac{\omega_{fi}}{\omega}k\mathcal{E} \tag{59}$$

qui d'après (2) est de l'ordre de $q\,\partial\mathcal{E}_z/\partial y$; $W_{QE}(t)$ peut donc être interprété comme l'interaction du moment quadrupolaire électrique de l'atome avec le gradient[5] du champ électrique de l'onde plane.

Pour obtenir les règles de sélection des transitions quadrupolaires électriques, il suffit de remarquer que, en représentation $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, YZ est une superposition linéaire de $r^2Y_2^1(\theta,\varphi)$, et $r^2Y_2^{-1}(\theta,\varphi)$. Il apparaît donc dans l'élément de matrice $\langle\varphi_f|YZ|\varphi_i\rangle$ des intégrales angulaires :

$$\int \mathrm{d}\Omega Y_{l_f}^{m_f *}(\theta,\varphi)Y_2^{\pm 1}(\theta,\varphi)Y_{l_i}^{m_i}(\theta,\varphi) \tag{60}$$

qui, d'après les résultats du Complément C_X, ne sont différentes de zéro que si $\Delta l = 0, \pm 2$ et $\Delta m = \pm 1$. Cette dernière relation devient $\Delta m = \pm 2, \pm 1, 0$ lorsqu'on envisage une polarisation quelconque de l'onde incidente (*cf.* remarque du § 1-c-β) et les règles de sélection des transitions quadrupolaires électriques s'écrivent finalement :

$$\begin{cases} \Delta l = 0, \pm 2 \\ \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases} \tag{61}$$

Remarques:

(i) W_{DM} et W_{QE} sont des opérateurs pairs et ne peuvent donc relier que des états de même parité, ce qui est compatible avec (55) et (61). Pour une transition donnée, W_{DM} et W_{QE} ne sont jamais en concurrence avec W_{DE}, ce qui facilite l'observation des transitions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques.

La plupart des transitions qui se produisent dans le domaine des microondes ou des radiofréquences, en particulier les transitions de résonance magnétique (*cf.* Complément F_IV), sont des transitions dipolaires magnétiques.

5. Il est normal que le gradient de champ électrique apparaisse, puisque $W_{QE}(t)$ a été obtenu en développant les potentiels en série de Taylor au voisinage de O.

(*ii*) Pour une transition $\Delta l = 0$, $\Delta m = 0, \pm 1$, les deux opérateurs W_{DM} et W_{QE} ont simultanément des éléments de matrice différents de zéro. Il est cependant possible de trouver des conditions expérimentales où l'on induit seulement des transitions dipolaires magnétiques : il suffit de placer l'atome, non pas sur le trajet d'une onde plane, mais à l'intérieur d'une cavité ou de boucles de radiofréquence, en un point où **B** est important alors que le gradient de **E** est négligeable.

(*iii*) Pour une transition $\Delta l = 2$, W_{DM} ne peut être en concurrence avec W_{QE} et la transition est quadrupolaire pure. Comme exemple de transition quadrupolaire, on peut citer la raie verte de l'oxygène atomique (5577 Å) qui apparaît dans le spectre des aurores boréales.

(*iv*) Si l'on poussait plus loin le développement de $e^{\pm ikY}$, on trouverait des termes octupolaire électrique et quadrupolaire magnétique, etc.

Dans toute la suite de ce complément, nous nous limiterons à des transitions dipolaires électriques. Dans le complément suivant B_{XIII}, nous nous intéresserons par contre à une transition dipolaire magnétique.

2. Excitation non résonnante. Comparaison avec le modèle de l'électron élastiquement lié

Dans ce paragraphe, nous supposons que l'atome, initialement dans l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$, est excité par une onde plane non résonnante : ω ne coïncide avec aucune des pulsations de Bohr associées aux transitions partant de $|\varphi_0\rangle$.

Sous l'effet de cette excitation, il apparaît sur l'atome un moment dipolaire électrique $\langle \mathbf{D} \rangle(t)$ oscillant à la pulsation ω (mouvement forcé), et proportionnel à $\mathcal{E}$ lorsque $\mathcal{E}$ est faible (réponse linéaire). Nous allons calculer par la théorie des perturbations ce moment dipolaire induit et montrer que les résultats obtenus sont très voisins de ceux que donne le modèle classique de l'électron élastiquement lié.

Ce modèle a joué un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques des milieux matériels. Il permet en effet de calculer la polarisation induite par l'onde incidente dans le milieu matériel. Cette polarisation, qui dépend linéairement du champ $\mathcal{E}$, se comporte comme un terme source dans les équations de Maxwell. Lorsqu'on résout ces équations, on trouve des ondes planes qui se propagent dans le milieu à une vitesse différente de c, ce qui permet de calculer l'indice de réfraction du milieu en fonction des diverses caractéristiques des électrons élastiquement liés (fréquences propres, nombre par unité de volume, etc.). On conçoit donc qu'il soit très important de confronter les prévisions de ce modèle (que nous rappelons au § a) avec celles de la mécanique quantique.

2-a. Modèle classique de l'électron élastiquement lié

α. *Equation du mouvement*

Considérons un électron soumis à une force de rappel vers le point O, proportionnelle à l'élongation. Dans l'hamiltonien classique correspondant à (12), on a alors :

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 \tag{62}$$

où ω_0 est la pulsation propre de l'électron.

Si l'on fait sur l'hamiltonien d'interaction classique les mêmes approximations qui ont permis d'obtenir en mécanique quantique l'expression (22) de $W_{DE}(t)$ (approximation dipolaire électrique), un calcul voisin de celui du § 1-c-α [*cf.* équation (25)] donne l'équation du mouvement :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} z + \omega_0^2 z = \frac{q\mathcal{E}}{m} \cos \omega t \tag{63}$$

C'est celle d'un oscillateur harmonique soumis à une force sinusoïdale.

β. *Solution générale*

La solution générale de (63) s'écrit :

$$z = A \cos(\omega_0 t - \varphi) + \frac{q\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \tag{64}$$

où A et φ sont des constantes réelles dépendant des conditions initiales. Le premier terme de (64), $A\cos(\omega_0 t - \varphi)$, représente la solution générale de l'équation sans second membre (mouvement propre de l'électron) ; le deuxième terme est une solution particulière de l'équation avec second membre (mouvement forcé de l'électron).

Nous n'avons tenu compte jusqu'à présent d'aucun amortissement. Sans entrer dans le détail des calculs, rappelons quels sont les effets d'un amortissement faible : il fait disparaître au bout d'un certain temps τ le mouvement propre et modifie très peu le mouvement forcé (pourvu que l'on soit suffisamment loin de la résonance : $|\omega - \omega_0| \gg 1/\tau$). Nous ne conservons donc finalement que le dernier terme de (64) :

$$z = \frac{q\mathcal{E} \cos \omega t}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \tag{65}$$

Remarque:

Loin de la résonance, le mécanisme exact de l'amortissement importe peu pourvu qu'il soit faible. Nous n'aborderons donc pas le problème de la description exacte de cet amortissement, pas plus en mécanique quantique qu'en mécanique classique ; nous utiliserons seulement le fait qu'il existe pour éliminer le mouvement propre de l'électron.

Il n'en serait pas de même pour une excitation résonnante : le moment dipolaire induit dépendrait alors de façon critique du mécanisme exact de l'amortissement (émission spontanée, relaxation thermique, etc.). C'est la raison pour laquelle nous ne chercherons pas à calculer $\langle \mathbf{D} \rangle(t)$ au § 3 (cas d'une excitation résonnante). Nous nous intéresserons seulement au calcul des probabilités de transition.

Dans le Complément $\mathrm{B_{XIII}}$, nous étudierons un modèle précis de système placé dans une onde électromagnétique et soumis en même temps à des processus dissipatifs (équations de Bloch d'un système de spins). Nous pourrons alors calculer le moment dipolaire induit quelle que soit la fréquence excitatrice.

γ. *Susceptibilité*

Soit $\mathcal{D} = qz$ le moment dipolaire électrique du système. Il vient d'après (65) :

$$\mathcal{D} = qz = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \mathcal{E} \cos \omega t = \chi \mathcal{E} \cos \omega t \tag{66}$$

où la “susceptibilité” χ est donnée par :

$$\chi = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \tag{67}$$

2-b. Calcul quantique du moment dipolaire induit

Commençons par calculer, au premier ordre en $\mathcal{E}$, le vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ de l'atome à l'instant t. Nous prenons comme hamiltonien d'interaction l'hamiltonien dipolaire électrique W_{DE} donné en (22) ; de plus, nous supposons que :

$$|\psi(t = 0)\rangle = |\varphi_0\rangle \tag{68}$$

Il suffit d'appliquer les résultats du § C-1 du Chapitre XIII, en remplaçant W_{ni} par $\frac{q\mathcal{E}}{m\omega} \langle \varphi_n | P_z | \varphi_i \rangle$ et $|\varphi_i\rangle$ par $|\varphi_0\rangle$. On obtient ainsi [6] :

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-iE_0 t/\hbar} |\varphi_0\rangle + \sum_{n \neq 0} \lambda\, b_n^{(1)}(t)\, \mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle \tag{69}$$

soit encore, en utilisant la formule (C-4) du Chapitre XIII et en multipliant $|\psi(t)\rangle$ par le facteur de phase global $\mathrm{e}^{iE_0 t/\hbar}$ sans importance physique :

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{q\mathcal{E}}{2im\hbar\omega} \langle \varphi_n | P_z | \varphi_0 \rangle \times \left\{ \frac{\mathrm{e}^{-i\omega_{n0} t} - \mathrm{e}^{i\omega t}}{\omega_{n0} + \omega} - \frac{\mathrm{e}^{-i\omega_{n0} t} - \mathrm{e}^{-i\omega t}}{\omega_{n0} - \omega} \right\} |\varphi_n\rangle \tag{70}$$

On en déduit $\langle \psi(t)|$ et $\langle D_z \rangle(t) = \langle \psi(t) | qZ | \psi(t) \rangle$. En fait, dans le calcul de cette valeur moyenne, on ne garde que les termes linéaires en $\mathcal{E}$ et l'on néglige tous ceux qui oscillent aux fréquences angulaires $\pm\omega_{n0}$ (mouvement propre qui disparaîtrait si l'on tenait compte d'un amortissement faible). Finalement, après avoir remplacé $\langle \varphi_n | P_z | \varphi_0 \rangle$ par son expression en fonction de $\langle \varphi_n | Z | \varphi_0 \rangle$ [*cf.* équation (36)], on trouve :

$$\langle D_z \rangle(t) = \frac{2q^2}{\hbar} \mathcal{E} \cos \omega t \sum_n \frac{\omega_{n0}\, |\langle \varphi_n | Z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \tag{71}$$

2-c. Discussion physique. Force d'oscillateur

α. *Notion de force d'oscillateur*

Posons :

$$f_{n0} = \frac{2m\, \omega_{n0}\, |\langle \varphi_n | Z | \varphi_0 \rangle|^2}{\hbar} \tag{72}$$

6. Comme W_{DE} est impair, $\langle \varphi_0 | W_{DE}(t) | \varphi_0 \rangle$ est nul, de sorte que $b_0^{(1)}(t) = 0$.

f_{n0} est un nombre réel sans dimensions, caractéristique de la transition $|\varphi_0\rangle \leftrightarrow |\varphi_n\rangle$ et appelé force d'oscillateur[7] de cette transition. Si $|\varphi_0\rangle$ est l'état fondamental, f_{n0} est positif comme ω_{n0}.

Les forces d'oscillateur satisfont à la règle de somme suivante (règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn) :

$$\sum_n f_{n0} = 1 \tag{73}$$

En utilisant (36), on peut en effet écrire :

$$f_{n0} = \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi_0|Z|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|P_z|\varphi_0\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi_0|P_z|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|Z|\varphi_0\rangle \tag{74}$$

La somme sur n s'effectue à partir de la relation de fermeture relative à la base $\{|\varphi_n\rangle\}$, et l'on obtient :

$$\sum_n f_{n0} = \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi_0|(ZP_z - P_zZ)|\varphi_0\rangle = \langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = 1 \tag{75}$$

β. Justification quantique du modèle de l'électron élastiquement lié

Portons la définition (72) dans (71) et multiplions l'expression ainsi obtenue par le nombre $\mathcal{N}$ d'atomes contenus dans un volume de dimensions linéaires petites devant la longueur d'onde λ du rayonnement. Le moment dipolaire électrique global induit dans ce volume s'écrit alors :

$$\mathcal{N}\langle D_z\rangle(t) = \sum_n \mathcal{N} f_{n0}\ \frac{q^2}{m(\omega_{n0}^2 - \omega^2)}\ \mathcal{E}\cos\omega t \tag{76}$$

En comparant (76) à (66), on voit que tout se passe comme si l'on avait $\mathcal{N}$ oscillateurs classiques [car $\sum_n \mathcal{N} f_{n0} = \mathcal{N}$ d'après (73)] dont les pulsations propres ne seraient pas toutes égales, puisqu'elles coïncident avec les diverses pulsations de Bohr de l'atome associées aux transitions partant de $|\varphi_0\rangle$. D'après (76), la proportion d'oscillateurs ayant la pulsation ω_{n0} est f_{n0}.

Finalement, pour une onde non résonnante, nous avons justifié le modèle classique de l'électron élastiquement lié. La mécanique quantique donne les fréquences des divers oscillateurs et la proportion d'oscillateurs ayant une fréquence donnée. Ce résultat montre l'importance de la notion de force d'oscillateur et permet de comprendre a posteriori les succès remportés par le modèle de l'électron élastiquement lié dans l'étude des propriétés optiques des milieux matériels.

3. Excitation résonnante. Absorption et émission induite

3-a. Probabilité de transition associée à une onde monochromatique

Considérons un atome initialement dans l'état $|\varphi_i\rangle$ et irradié par une onde électromagnétique dont la pulsation est voisine d'une pulsation de Bohr ω_{fi}.

7. L'opérateur Z intervient dans (72) car l'onde incidente est polarisée linéairement le long de Oz. Il serait cependant possible de donner une définition générale de la force d'oscillateur, indépendante de la polarisation de l'onde incidente.

Les résultats du § C-1 du Chapitre XIII (excitation sinusoïdale) sont directement applicables au calcul de la probabilité de transition $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$. On trouve ainsi, en utilisant l'expression (37) (on fait donc l'approximation dipolaire électrique) :

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = \frac{q^2}{4\hbar^2}\left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 |\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle|^2\ \mathcal{E}^2 F(t,\omega-\omega_{fi}) \tag{77}$$

où :

$$F(t,\omega-\omega_{fi}) = \left\{\frac{\sin[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{(\omega_{fi}-\omega)/2}\right\}^2 \tag{78}$$

Nous avons déjà discuté, dans le Chapitre XIII, le caractère résonnant de $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$. A résonance, $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ est proportionnel à $\mathcal{E}^2$, c'est-à-dire au flux incident d'énergie électromagnétique [*cf.* formule (9)].

3-b. Excitation par un spectre large. Probabilité de transition par unité de temps

Dans la pratique, il arrive très souvent que le rayonnement qui irradie l'atome soit non monochromatique. Nous noterons $\mathcal{F}(\omega)\,\mathrm{d}\omega$ le flux incident d'énergie électromagnétique par unité de surface dans l'intervalle $[\omega,\omega+\mathrm{d}\omega]$; les variations de $\mathcal{F}(\omega)$ avec ω sont représentées sur la Figure 2. Δ est la largeur de la raie excitatrice. Si Δ est infinie, on dit que l'on a affaire à un "spectre blanc".

Les différentes ondes monochromatiques qui constituent le rayonnement incident sont en général incohérentes : elles n'ont aucune relation de phase bien définie. La probabilité de transition globale $\overline{\mathscr{P}}_{if}$ s'obtiendra donc en sommant les probabilités de transition associées à chacune de ces ondes monochromatiques. Il faut par suite remplacer dans (77) $\mathcal{E}^2$ par $2\ \mathcal{F}(\omega)\ \mathrm{d}\omega/\varepsilon_0 c$ [formule (9)] et intégrer sur ω, ce qui donne :

$$\overline{\mathscr{P}}_{if}(t) = \frac{q^2}{2\varepsilon_0 c\hbar^2}\ |\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle|^2 \int \mathrm{d}\omega\left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 \mathcal{F}(\omega)\,F(t,\omega-\omega_{fi}) \tag{79}$$

On peut alors procéder comme dans le § C-3 du Chapitre XIII pour évaluer l'intégrale qui figure dans (79). Vis-à-vis d'une fonction de ω dont la largeur est très grande devant $4\pi/t$, la fonction $F(t,\omega-\omega_{fi})$ (voir la Figure 3 du Chapitre XIII) se comporte comme $\delta(\omega-\omega_{fi})$: si t est suffisamment grand pour que $4\pi/t \ll \Delta$ (Δ : largeur de la raie excitatrice) tout en étant suffisamment petit pour que le traitement de perturbation soit valable, on peut dans (79) considérer que :

$$F(t,\omega-\omega_{fi}) \simeq 2\pi t\,\delta(\omega-\omega_{fi}) \tag{80}$$

ce qui donne :

$$\overline{\mathscr{P}}_{if}(t) = \frac{\pi q^2}{\varepsilon_0 c\hbar^2}\ |\langle\varphi_f|Z|\varphi_i\rangle|^2\ \mathcal{F}(\omega_{fi})\,t \tag{81}$$

On peut écrire cette relation sous la forme :

$$\overline{\mathscr{P}}_{if}(t) = C_{if}\mathcal{F}(\omega_{fi})\,t \tag{82}$$

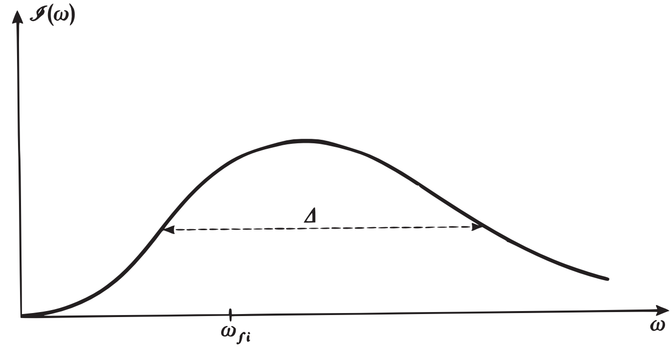


FIGURE 2 – *Répartition spectrale du flux incident d'énergie électromagnétique par unité de surface.* Δ *est la largeur de cette répartition spectrale.*

où :

$$C_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar} |\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle|^2 \alpha \tag{83}$$

α étant la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\hbar c} = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \tag{84}$$

Ce résultat montre que $\overline{\mathscr{P}_{if}(t)}$ croît proportionnellement au temps. La *probabilité de transition par unité de temps* $\mathcal{W}_{if}$ vaut donc :

$$\mathcal{W}_{if} = C_{if} \mathcal{F}(\omega_{fi}) \tag{85}$$

$\mathcal{W}_{if}$ est proportionnel à la valeur de l'intensité incidente pour la fréquence de résonance ω_{fi}, à la constante de structure fine α, et au carré du module de l'élément de matrice de Z que l'on pourrait relier au moyen de (72) à la force d'oscillateur de la transition $|\varphi_f\rangle \leftrightarrow |\varphi_i\rangle$.

Nous avons considéré dans ce complément le cas d'un rayonnement se propageant le long d'une direction donnée et ayant un état de polarisation bien défini. En moyennant les coefficients C_{if} sur toutes les directions de propagation et sur tous les états de polarisation possibles, on pourrait introduire des coefficients B_{if}, analogues aux coefficients C_{if}, définissant les probabilités de transition par unité de temps pour un atome qui serait plongé dans un rayonnement isotrope. Les coefficients B_{if} (et B_{fi}) ne sont autres que les coefficients introduits par Einstein pour décrire l'absorption (et l'émission induite). On voit ainsi comment la mécanique quantique permet de calculer ces coefficients.

Remarque:

Il existe un troisième coefficient introduit par Einstein, A_{fi}, qui décrit l'émission spontanée d'un photon avec retombée de l'atome du niveau supérieur $|\varphi_f\rangle$ vers le niveau inférieur $|\varphi_i\rangle$. La théorie présentée dans ce complément ne permet pas de rendre compte de l'émission spontanée. En effet, en l'absence de tout rayonnement incident, l'hamiltonien d'interaction est nul, et les états propres de H_0 (qui est alors l'hamiltonien total) sont des états stationnaires.

En fait, le modèle précédent est insuffisant, dans la mesure où il traite de façon dissymétrique le système atomique (qui est quantifié) et le champ électromagnétique (qui est considéré comme une grandeur classique). Lorsqu'on quantifie les deux systèmes on trouve que, même en l'absence de tout photon incident, le couplage entre l'atome et le champ électromagnétique continue à avoir des effets observables (une interprétation simple de ces effets est donnée dans le Complément K_V). Les états propres de H_0 ne sont plus des états stationnaires, car H_0 n'est plus l'hamiltonien du système global, et l'on peut calculer effectivement la probabilité par unité de temps d'émission spontanée d'un photon (*cf.* Chap. XX, § C-3). La mécanique quantique permet donc d'obtenir également le coefficient A_{fi} d'Einstein.

Références et conseils de lecture :

Voir par exemple : Schiff (1.18), Chap. 11 ; Bethe et Jackiw (1.21), Partie II, Chap. 10 et 11 ; Bohm (5.1), Chap. 18, §§ 12 à 44.

Pour le modèle de l'électron élastiquement lié, Berkeley 3 (7.1), "supplementary topic" 9 ; Feynman I (6.3), Chap. 31 et Feynman II (7.2), Chap. 32.

Pour les coefficients d'Einstein, l'article original (1.31), Cagnac et Pebay-Peyroula (11.2), Chap. III et Chap. XIX, § 4.

Pour la définition précise des forces d'oscillateur, Sobel'man (11.12), Chap. 9, § 31.

Pour les rayonnements multipolaires d'atomes et leurs règles de sélection, Sobel'man (11.12), Chap. 9, § 32.

Complément B_{XIII}

Réponses linéaire et non linéaire d'un système à deux niveaux soumis a une perturbation sinusoïdale

1 Description du modèle . . . 1370

1-a Equations de Bloch d'un ensemble de spins 1/2 interagissant avec un champ de radiofréquence . . . 1370

1-b Cas solubles et cas non solubles exactement . . . 1371

1-c Réponse du système atomique . . . 1371

2 Résolution approchée des équations de Bloch du système . . . 1373

2-a Equations de perturbation . . . 1373

2-b Développement de la solution en série de Fourier . . . 1374

2-c Structure générale de la solution . . . 1375

3 Discussion physique . . . 1376

3-a Solution a l'ordre zéro : compétition entre le pompage et la relaxation . . . 1376

3-b Solution à l'ordre un : réponse linéaire . . . 1377

3-c Solution à l'ordre deux : absorption et émission induite 1378

3-d Solution à l'ordre trois : effets de saturation et transitions à plusieurs quanta . . . 1381

4 Exercices d'application de ce complément . . . 1385

Dans le complément précédent, nous avons appliqué la théorie des perturbations dépendant du temps (au premier ordre) au traitement de quelques effets qui se produisent lors de l'interaction entre un système atomique et une onde électromagnétique : apparition d'un moment dipolaire induit, processus d'absorption et d'émission induite, etc.

Nous allons aborder maintenant l'étude d'un exemple simple où il est possible, sans trop de complications, de pousser les calculs de perturbation à des ordres supérieurs ; nous mettrons ainsi en évidence des effets "non linéaires" intéressants : effets de saturation, susceptibilité non linéaire, absorption et émission induite de plusieurs photons, etc. De plus, le modèle que nous allons développer tient compte, de façon certes phénoménologique, du couplage dissipatif du système atomique avec le "réseau" dans lequel il est plongé (processus de relaxation). Ceci nous permettra de compléter les résultats relatifs à la "réponse linéaire" obtenus dans le complément précédent : nous calculerons par exemple le moment dipolaire induit sur l'atome, non seulement hors résonance, mais également à résonance.

Certains des effets que nous allons décrire font l'objet de nombreux travaux. Leur mise en évidence nécessite des champs électromagnétiques très intenses, qu'on ne sait réaliser qu'avec des lasers. Depuis leur découverte, de nouvelles branches de recherche sont ainsi apparues : électronique quantique, optique non linéaire... Les méthodes de calcul décrites dans ce complément (dans le cadre d'un modèle très simple) sont applicables à de tels problèmes.

Remarque:

La Remarque de la fin de l'introduction du Complément A_{XIII} s'applique tout aussi bien au présent complément : nous nous limitons ici à un traitement semi-classique où le système atomique est traité quantiquement, mais le champ électromagnétique classiquement. Une description pleinement quantique des deux systèmes sera proposée au Chapitre XX ; voir en particulier le Complément C_{XX}, qui introduit la méthode de l'"atome habillé" permettant des calculs non perturbatifs.

1. Description du modèle

1-a. Equations de Bloch d'un ensemble de spins 1/2 interagissant avec un champ de radiofréquence

Reprenons le système décrit dans le § 4-a du Complément F_{IV} : un ensemble de spins 1/2, plongés dans un champ statique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz, interagissent avec un champ de radiofréquence oscillant et sont soumis à des processus de "pompage" et de "relaxation".

Si $\boldsymbol{\mathcal{M}}(t)$ est l'aimantation globale de l'ensemble des spins contenus dans la cellule (Fig. 6 du Complément F_{IV}), nous avons montré dans le Complément F_{IV} que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{\mathcal{M}}(t) = n\boldsymbol{\mu}_0 - \frac{1}{T_R}\boldsymbol{\mathcal{M}}(t) + \gamma\boldsymbol{\mathcal{M}}(t) \times \mathbf{B}(t) \tag{1}$$

Le premier terme du second membre décrit la préparation, ou encore le "pompage" du système : n spins entrent par unité de temps dans la cellule, apportant chacun une aimantation élémentaire $\boldsymbol{\mu}_0$ parallèle à Oz. Le deuxième terme provient des processus de relaxation, caractérisés par le temps moyen T_R au bout duquel un spin est, soit ressorti de la cellule, soit désorienté par collision sur les parois. Enfin, le dernier terme de (1) correspond à la précession des spins autour du champ magnétique total :

$$\mathbf{B}(t) = B_0\mathbf{e}_z + \mathbf{B}_1(t) \tag{2}$$

$\mathbf{B}(t)$ est la somme d'un champ statique $B_0\mathbf{e}_z$ parallèle à Oz et d'un champ de radiofréquence $\mathbf{B}_1(t)$ de pulsation ω.

Remarques:

(*i*) Les transitions que nous allons étudier dans ce complément (qui relient les deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de chaque spin 1/2) sont des transitions dipolaires magnétiques.

(*ii*) On peut se demander pourquoi partir de l'expression (1) relative à des valeurs moyennes et non de l'équation de Schrödinger elle-même. La raison en est que nous étudions dans ce complément un ensemble statistique d'un grand nombre de spins, couplés à un "réseau thermique" (par suite des collisions qu'ils subissent sur les parois de la cellule), et nous savons que leur état quantique ne peut être décrit que par un opérateur densité (Complément E_{III}) et non par un vecteur d'état. Il faut donc étudier l'équation d'évolution satisfaite par cet opérateur densité, dite équation

pilote, et on peut se convaincre facilement qu'elle est exactement équivalente à (1) [voir le Complément F_{IV}, §§ 3 et 4, et le Complément E_{IV}, où l'on montre que la valeur moyenne de l'aimantation détermine complètement la matrice densité d'un ensemble de spins 1/2].

De fait, l'équation pilote satisfaite par l'operateur densité et l'équation de Schrödinger étudiée au § C-1 du Chapitre XIII ont la même structure que (1) : équation différentielle linéaire à coefficients constants ou dépendant sinusoïdalement du temps. Les méthodes d'approximation que nous allons décrire dans ce complément sont donc applicables à l'une quelconque de ces équations.

1-b. Cas solubles et cas non solubles exactement

Si le champ de radiofréquence $\mathbf{B}_1(t)$ est tournant, c'est-à-dire si :

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1(\mathbf{e}_x \cos\omega t + \mathbf{e}_y \sin\omega t) \tag{3}$$

l'équation (1) peut être résolue exactement [un passage dans le référentiel tournant avec $\mathbf{B}_1$ transforme (1) en un système différentiel linéaire indépendant du temps]. La solution exacte de (1) correspondant à une telle situation est donnée dans le § 4-b du Complément F_{IV}.

Ici, nous supposons $\mathbf{B}_1$ polarisé linéairement le long de Ox :

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1\mathbf{e}_x \cos\omega t \tag{4}$$

Dans ce cas, il n'est pas possible [1] de trouver une solution analytique exacte de l'équation (1) (il n'existe pas de transformation équivalente au passage dans le référentiel tournant). Nous allons voir par contre qu'on peut trouver une solution sous forme d'un développement en puissances de $\mathbf{B}_1$.

Remarque:

Les calculs que nous allons présenter à propos de spins 1/2 s'appliquent également à d'autres situations où l'on peut se limiter à deux niveaux du système et ignorer tous les autres. On sait en effet (*cf.* Complément C_{IV}) qu'on peut associer un spin fictif 1/2 à tout système à deux niveaux. Le problème étudié ici est donc en réalité celui d'un système quelconque à deux niveaux soumis à une perturbation sinusoïdale.

1-c. Réponse du système atomique

L'ensemble des termes qui, dans $\mathcal{M}_x$, $\mathcal{M}_y$, $\mathcal{M}_z$, dépendent de B_1 constitue la "réponse" de l'atome à la perturbation électromagnétique. Ils représentent le moment dipolaire magnétique induit par le champ de radiofréquence dans le système

1. Un champ polarisé linéairement peut être obtenu comme superposition de deux composantes circulaires droite et gauche. Il serait possible de trouver une solution exacte pour chacune de ces composantes prises séparément. Cependant, l'équation (1) n'est pas linéaire, en ce sens qu'on ne peut obtenir la solution correspondant à (4) en superposant les deux solutions exactes correspondant l'une à (3), l'autre au champ tournant en sens inverse [dans le terme $\gamma\boldsymbol{\mathcal{M}} \times \mathbf{B}$ qui figure au second membre de (1), $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ dépend de $\mathbf{B}_1$].

de spins. Nous verrons qu'un tel moment dipolaire n'est pas nécessairement proportionnel à B_1; les termes en B_1 représentent la réponse linéaire, les autres (termes en B_1^2, B_1^3 ...) la "réponse non linéaire". De plus, nous verrons que le moment dipolaire induit n'oscille pas uniquement à la pulsation ω, mais également à ses diverses harmoniques $p\omega$ ($p = 0$, 2, 3, 4 ...)

On peut comprendre aisément l'intérêt qu'il y a à calculer la réponse du système atomique. Un tel calcul constitue en effet une étape importante dans la théorie de la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel ou dans la théorie des oscillateurs atomiques, "masers" ou "lasers".

Donnons-nous en effet un champ électromagnétique. Par suite du couplage entre ce champ et le système atomique, il apparaît une polarisation dans le milieu, due aux moments dipolaires atomiques (flèche dirigée vers la droite dans la Figure 1). Cette polarisation agit comme un terme source dans les équations de Maxwell et contribue à créer le champ électromagnétique (flèche dirigée vers la gauche dans la Figure 1). Quand on "ferme la boucle", c'est-à-dire quand on écrit que le champ ainsi créé est égal à celui dont on est parti, on obtient les équations de propagation des ondes (indice du milieu), ou les équations de l'oscillateur (en l'absence de tout champ extérieur, il peut apparaître un champ électromagnétique dans le milieu, si ce dernier est suffisamment amplificateur : le système devient en effet instable et peut osciller spontanément). Dans ce complément, nous ne nous intéressons qu'à la première étape du calcul (réponse des atomes).

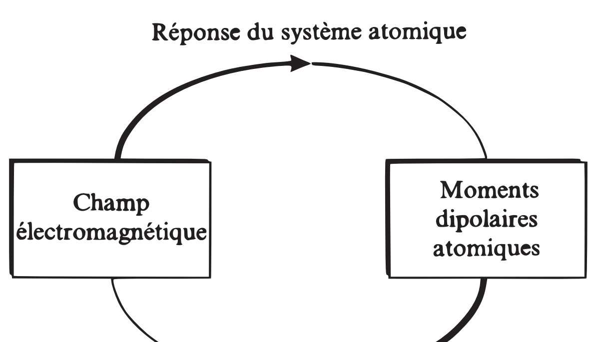


FIGURE 1 – *Schéma de principe des calculs à effectuer pour étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel (ou le fonctionnement d'un oscillateur atomique, laser ou maser) : on commence par calculer les moments dipolaires induits dans le milieu par un champ électromagnétique donné (réponse du système atomique) ; la polarisation correspondante agit comme un terme source dans les équations de Maxwell et contribue à créer le champ électromagnétique ; on écrit alors l'égalité entre le champ ainsi obtenu et celui dont on est parti.*

2. Résolution approchée des équations de Bloch du système

2-a. Equations de perturbation

Posons comme dans le Complément F_{IV} :

$$\begin{cases} \omega_0 = -\gamma B_0 & (5) \\ \omega_1 = -\gamma B_1 & (6) \end{cases}$$

où $\hbar\omega_0$ représente la différence d'énergie entre les deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ des spins (Fig. 2). En portant (4) dans (2), puis (2) dans (1), on obtient après un calcul simple :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathcal{M}_z = n\mu_0 - \dfrac{\mathcal{M}_z}{T_R} + i\dfrac{\omega_1}{2}\cos\omega t(\mathcal{M}_- - \mathcal{M}_+) & (7a) \\ \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathcal{M}_\pm = -\dfrac{\mathcal{M}_\pm}{T_R} + i\omega_0\mathcal{M}_\pm \mp i\omega_1\cos\omega t\mathcal{M}_z & (7b) \end{cases}$$

avec :

$$\mathcal{M}_\pm = \mathcal{M}_x \pm i\mathcal{M}y \qquad (8)$$

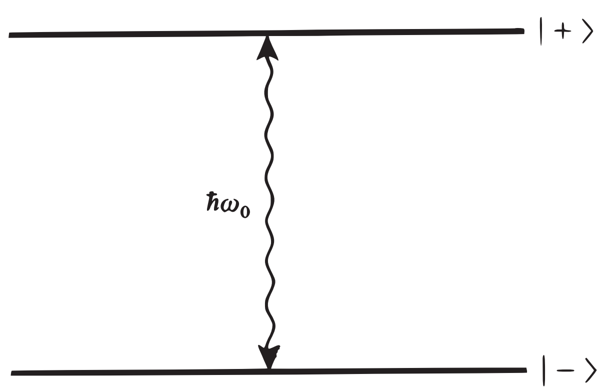


FIGURE *2 – Niveaux d'énergie d'un spin 1/2 dans un champ magnétique statique* $\mathbf{B}_0$ *;* ω_0 *est la pulsation de Larmor dans le champ* $\mathbf{B}_0$*.*

Notons que le terme source $n\mu_0$ n'existe que dans l'équation d'évolution de $\mathcal{M}_z$: $\boldsymbol{\mu}_0$ est en effet parallèle à Oz et le pompage est dit longitudinal[2]. Signalons également que le temps de relaxation pourrait être différent pour les composantes longitudinales ($\mathcal{M}_z$) et transversales ($\mathcal{M}_\pm$) de l'aimantation ; pour simplifier, nous prendrons ici un temps de relaxation unique.

2. Dans certaines expériences, le pompage est "transversal" ($\boldsymbol{\mu}_0$ est perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$) ; voir à ce sujet l'exercice 1 à la fin du complément.

Les équations (7a) et (7b), dites “équations de Bloch”, ne peuvent être résolues exactement ; nous allons donc chercher leur solution sous forme d'un développement en puissances de ω_1 :

$$\begin{cases} \mathcal{M}_z = {}^{(0)}\mathcal{M}_z + \omega_1\,{}^{(1)}\mathcal{M}_z + \omega_1^2\,{}^{(2)}\mathcal{M}_z + ... + \omega_1^n\,{}^{(n)}\mathcal{M}_z + ... & (9a) \\ \mathcal{M}_\pm = {}^{(0)}\mathcal{M}_\pm + \omega_1\,{}^{(1)}\mathcal{M}_\pm + \omega_1^2\,{}^{(2)}\mathcal{M}_\pm + ... + \omega_1^n\,{}^{(n)}\mathcal{M}_\pm + ... & (9b) \end{cases}$$

En portant (9a) et (9b) dans (7a) et (7b), et en identifiant les coefficients des termes en ω_1^n, on obtient les équations de perturbation suivantes :

n=0 :

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,{}^{(0)}\mathcal{M}_z = n\mu_0 - \frac{1}{T_R}\,{}^{(0)}\mathcal{M}_z & (10a) \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,{}^{(0)}\mathcal{M}_\pm = -\frac{1}{T_R}\,{}^{(0)}\mathcal{M}_\pm \pm i\omega_0\,{}^{(0)}\mathcal{M}_\pm & (10b) \end{cases}$$

$n \neq 0$:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,{}^{(n)}\mathcal{M}_z = -\frac{1}{T_R}\,{}^{(n)}\mathcal{M}_z + \frac{i}{2}\cos\omega t[{}^{(n-1)}\mathcal{M}_- - {}^{(n-1)}\mathcal{M}_+] & (11a) \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,{}^{(n)}\mathcal{M}_\pm = -\frac{1}{T_R}\,{}^{(n)}\mathcal{M}_\pm \pm i\omega_0\,{}^{(n)}\mathcal{M}_\pm \mp i\cos\omega t\,{}^{(n-1)}\mathcal{M}_z & (11b) \end{cases}$$

2-b. Développement de la solution en série de Fourier

Les seuls termes dépendant du temps au second membre de (10) et (11) étant sinusoïdaux, la solution de (10) et (11) en régime permanent est périodique, de période $2\pi/\omega$; on peut la développer en série de Fourier :

$$\begin{cases} {}^{(n)}\mathcal{M}_z = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} {}^{(n)}_{p}\mathcal{M}_z\,\mathrm{e}^{ip\omega t} & (12a) \\ {}^{(n)}\mathcal{M}_\pm = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} {}^{(n)}_{p}\mathcal{M}_\pm\,\mathrm{e}^{ip\omega t} & (12b) \end{cases}$$

Dans ces expressions, ${}^{(n)}_{p}\mathcal{M}_z$ et ${}^{(n)}_{p}\mathcal{M}_\pm$ représentent les composantes de Fourier à $p\omega$ de la solution d'ordre n.

En écrivant que ${}^{(n)}\mathcal{M}_z$ est réel et que ${}^{(n)}\mathcal{M}_+$ et ${}^{(n)}\mathcal{M}_-$ sont complexes conjugués l'un de l'autre, on obtient les conditions de réalité suivantes :

$$\begin{cases} {}^{(n)}_{p}\mathcal{M}_z = \left[{}^{(n)}_{-p}\mathcal{M}_z\right]^* & (13a) \\ {}^{(n)}_{p}\mathcal{M}_\pm = \left[{}^{(n)}_{-p}\mathcal{M}_\mp\right]^* & (13b) \end{cases}$$

Portons (12a) et (12b) dans (10) et (11) et égalons à zéro le coefficient de chaque exponentielle $e^{ip\omega t}$ il vient :

$n = 0$:

$$\begin{cases} {}_0^{(0)}\mathcal{M}_z = n\mu_0 T_R \\ {}_p^{(0)}\mathcal{M}_z = 0 \qquad \text{si } p \neq 0 \\ {}_p^{(0)}\mathcal{M}_\pm = 0 \qquad \text{pour tout } p \end{cases} \tag{14}$$

$n \neq 0$:

$$\left(ip\omega + \frac{1}{T_R}\right) {}_p^{(n)}\mathcal{M}_z = \frac{i}{4}\left[{}_{p+1}^{(n-1)}\mathcal{M}_- + {}_{p-1}^{(n-1)}\mathcal{M}_- - {}_{p+1}^{(n-1)}\mathcal{M}_+ - {}_{p-1}^{(n-1)}\mathcal{M}_+\right] \tag{15a}$$

$$\left[i(p\omega \mp \omega_0) + \frac{1}{T_R}\right] {}_p^{(n)}\mathcal{M}_\pm = \mp\frac{i}{2}\left[{}_{p+1}^{(n-1)}\mathcal{M}_z + {}_{p-1}^{(n-1)}\mathcal{M}_z\right] \tag{15b}$$

Ces équations algébriques se résolvent immédiatement :

$${}_p^{(n)}\mathcal{M}_z = \frac{i}{4\left(ip\omega + \frac{1}{T_R}\right)}\left[{}_{p+1}^{(n-1)}\mathcal{M}_- + {}_{p-1}^{(n-1)}\mathcal{M}_- - {}_{p+1}^{(n-1)}\mathcal{M}_+ - {}_{p-1}^{(n-1)}\mathcal{M}_+\right] \tag{16a}$$

$${}_p^{(n)}\mathcal{M}_\pm = \mp\frac{i}{2\left[i(p\omega \mp \omega_0) + \frac{1}{T_R}\right]}\left[{}_{p+1}^{(n-1)}\mathcal{M}_z + {}_{p-1}^{(n-1)}\mathcal{M}_z\right] \tag{16b}$$

Ainsi, les expressions (16) donnent explicitement la solution à l'ordre n en fonction de celle à l'ordre $n-1$. Comme la solution à l'ordre 0 est connue [*cf.* équations (14)], le problème est en principe entièrement résolu.

2-c. Structure générale de la solution

Il est possible de ranger les divers termes du développement de la solution dans un tableau à double entrée où sont portés, horizontalement l'ordre n de perturbation, et verticalement le rang p de l'harmonique $p\omega$ considéré. A l'ordre 0, seul ${}_0^{(0)}\mathcal{M}_z$ est différent de zéro ; on en déduit de proche en proche, grâce à (16), les autres termes non nuls qui interviennent aux ordres supérieurs (tableau I). On obtient ainsi une structure en "arbre", les propriétés suivantes s'établissant immédiatement par récurrence à partir de (16) :

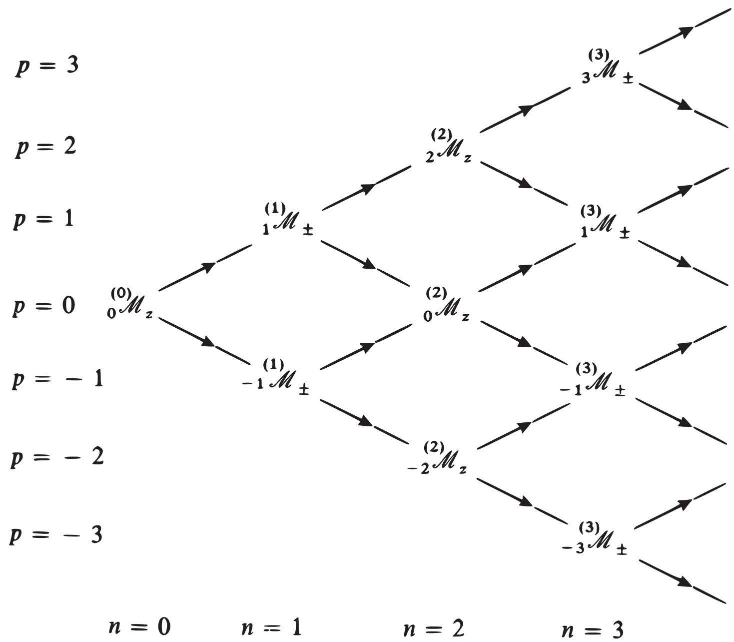


Tableau I : *tableau à double entrée indiquant les composantes de Fourier à $p\omega$ de l'aimantation qui sont non nulles à un ordre de perturbation n en ω_1.*

(*i*) Aux ordres pairs de perturbation, seule l'aimantation longitudinale est modifiée ; aux ordres impairs, c'est l'aimantation transversale.

(*ii*) Aux ordres pairs de perturbation, interviennent seulement les harmoniques pairs ; aux ordres impairs, les harmoniques impairs.

(*iii*) Pour chaque valeur de n, les valeurs de p à retenir sont n, $n-2$, ... $-n+2$, $-n$.

Remarque:

Cette structure n'est valable que pour la polarisation choisie du champ de radiofréquence $\mathbf{B}_1(t)$ (perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$). On pourrait construire des tableaux analogues pour d'autres polarisations de la radiofréquence.

3. Discussion physique

Nous allons interpréter maintenant, jusqu'à l'ordre trois inclus, les résultats du calcul précédent.

3-a. Solution a l'ordre zéro : compétition entre le pompage et la relaxation

D'après (14), la seule composante non nulle à l'ordre zéro est :

$$ {}_0^{(0)}\mathcal{M}_z = n\mu_0 T_R \tag{17} $$

En l'absence de tout champ de radiofréquence, il y a donc seulement une aimantation longitudinale statique ($p = 0$). Comme $\mathcal{M}_z$ est proportionnel à la différence de population entre les deux niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$ représentés sur la Figure 2 (*cf.* Complément $\mathrm{E_{IV}}$), on peut dire encore que le pompage peuple inégalement ces deux niveaux.

${}_0^{(0)}\mathcal{M}_z$ est d'autant plus grand que le débit n de spins entrant dans la cellule est plus important (pompage plus efficace) et que T_R est plus long (relaxation plus lente). La solution à l'ordre zéro (17) décrit donc l'équilibre dynamique résultant de la compétition entre les processus de pompage et de relaxation.

A partir de maintenant, nous poserons pour simplifier les notations :

$$\mathcal{M}_0 = {}_0^{(0)}\mathcal{M}_z \tag{18a}$$

$$\Gamma_R = \frac{1}{T_R} \tag{18b}$$

3-b. Solution à l'ordre un : réponse linéaire

A l'ordre un, seule l'aimantation transversale $\boldsymbol{\mathcal{M}}_\perp$ est différente de zéro. Comme $\mathcal{M}_+ = \mathcal{M}_-^*$, il suffit d'étudier $\mathcal{M}_+$.

α. Mouvement de l'aimantation transversale

D'après le tableau I, pour $n = 1$, on a $p = \pm 1$. En faisant $n = 1$, $p = \pm 1$ dans (16b), il vient, compte tenu de (18) :

$$\begin{cases} {}_1^{(1)}\mathcal{M}_+ = \dfrac{\mathcal{M}_0}{2}\dfrac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} & \text{(19a)} \\[2ex] {}_{-1}^{(1)}\mathcal{M}_+ = \dfrac{\mathcal{M}_0}{2}\dfrac{1}{\omega_0 + \omega + i\Gamma_R} & \text{(19b)} \end{cases}$$

En reportant ces expressions dans (12b) puis dans (9b), on obtient $\mathcal{M}_+$ au premier ordre en ω_1 :

$$\mathcal{M}_+ = \omega_1 \frac{\mathcal{M}_0}{2}\left[\frac{\mathrm{e}^{i\omega t}}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} + \frac{\mathrm{e}^{-i\omega t}}{\omega_0 + \omega + i\Gamma_R}\right] \tag{20}$$

Le point représentatif de $\mathcal{M}_+$ décrit dans le plan complexe le même mouvement que la projection $\mathcal{M}_\perp$ de $\mathcal{M}$ dans le plan perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$. D'après (20), ce mouvement résulte de la superposition de deux mouvements circulaires de même vitesse angulaire, l'un droit (terme en $\mathrm{e}^{i\omega t}$), l'autre gauche (terme en $\mathrm{e}^{-i\omega t}$). Le mouvement résultant est donc elliptique dans le cas général.

β. Existence de deux résonances

Le mouvement circulaire droit a une amplitude maximale lorsque $\omega_0 = \omega$, le mouvement circulaire gauche lorsque $\omega_0 = -\omega$. Lorsqu'on fait varier le champ magnétique $B_0 = -\omega_0/\gamma$, il apparaît donc deux résonances sur $\mathcal{M}_\perp$ (alors que pour un champ tournant, il y avait une seule résonance ; voir Complément $\mathrm{F_{IV}}$). L'interprétation de ce phénomène est la suivante : le champ de radiofréquence linéaire peut

être décomposé en deux champs circulaires droit et gauche, qui induisent chacun une résonance ; comme les sens de rotation sont opposés, les champs statiques $\mathbf{B}_0$ pour lesquels apparaissent ces résonances sont opposés.

γ. *Susceptibilité linéaire*

Près d'une résonance ($\omega_0 \simeq \omega$ par exemple), on peut dans (20) négliger le terme non résonnant. Il vient ainsi :

$$\mathcal{M}_+ \underset{\omega \simeq \omega_0}{\simeq} \omega_1 \frac{\mathcal{M}_0}{2} \frac{\mathrm{e}^{i\omega t}}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} \tag{21}$$

$\mathcal{M}_+$ est donc proportionnel à la composante du champ de radiofréquence tournant dans le sens correspondant à la résonance, ici $B_1\ \mathrm{e}^{i\omega t}/2$.

Le rapport entre $\mathcal{M}_+$ et cette composante s'appelle la susceptibilité linéaire $\chi(\omega)$:

$$\chi(\omega) = -\gamma \mathcal{M}_0 \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} \tag{22}$$

$\chi(\omega)$ est une susceptibilité complexe, ce qui traduit l'existence d'un déphasage entre $\boldsymbol{\mathcal{M}}_\perp$ et la composante tournante du champ de radiofréquence responsable de la résonance.

En fonction de ω, le carré du module de $\chi(\omega)$ présente la forme résonnante classique au voisinage de $\omega = \omega_0$ (Fig. 3), sur un intervalle de largeur :

$$\Delta\omega = 2\Gamma_R = \frac{2}{T_R} \tag{23}$$

La courbe de résonance est donc d'autant plus aiguë que le temps de relaxation T_R est plus long. A partir de maintenant, nous supposerons que les deux résonances $\omega_0 = \omega$ et $\omega_0 = -\omega$ sont complètement séparées, c'est-à-dire que :

$$\omega/\Gamma_R = \omega T_R \gg 1 \tag{24}$$

Le déphasage varie de 0 à $\pm\pi$ lorsqu'on traverse la résonance ; il est égal à $\pm\pi/2$ à résonance : c'est quand $\boldsymbol{\mathcal{M}}_\perp$ et la composante tournante sont en quadrature que le travail du couple exercé par le champ sur $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ est maximal. Le signe de ce travail dépend du signe de $\mathcal{M}_0$, c'est-à-dire de celui de μ_0 : il n'est pas le même suivant que l'on fait entrer les spins dans l'état $|+\rangle$ ou $|-\rangle$. Dans un cas (spins entrant dans le niveau inférieur), le travail est fourni par le champ, et il y a transfert d'énergie du champ aux spins (absorption) ; dans l'autre cas (spins entrant dans le niveau supérieur), le travail est négatif et il y a transfert d'énergie des spins au champ (émission induite). Cette dernière situation est réalisée dans les amplificateurs et oscillateurs atomiques (masers et lasers).

3-c. Solution à l'ordre deux : absorption et émission induite

A l'ordre deux, d'après le tableau I, seuls ${}_{0}^{(2)}\mathcal{M}_z$ et ${}_{\pm 2}^{(2)}\mathcal{M}_z$ sont non nuls. Nous étudierons d'abord ${}_{0}^{(2)}\mathcal{M}_z$, c'est-à-dire la différence de population statique entre les deux sous-niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$ à l'ordre deux ; nous nous intéresserons ensuite à ${}_{\pm 2}^{(2)}\mathcal{M}_z$, c'est-à-dire à la génération d'harmonique 2.

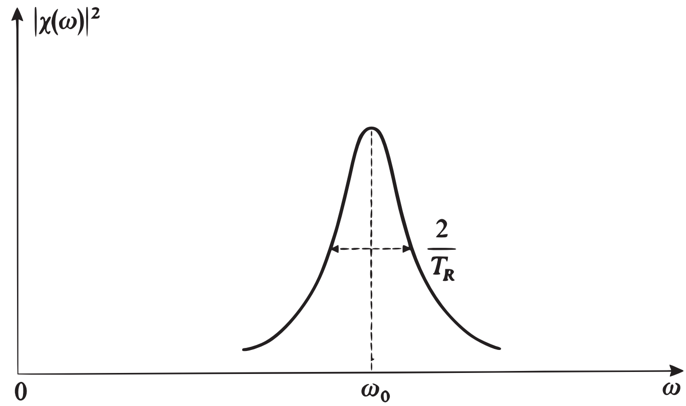


FIGURE 3 – *Variations avec ω du carré du module $|\chi(\omega)|^2$ de la susceptibilité linéaire du système de spins. Il apparaît une résonance, de largeur $2/T_R$, centrée en $\omega = \omega_0$.*

α. *Variation de la différence de population entre les deux niveaux du système*

${}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_0$ vient corriger le résultat obtenu à l'ordre zéro pour ${}^{(0)}_{0}\mathcal{M}_0$. D'après (16-a) et (13-b) :

$$\begin{aligned} {}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z &= \frac{i}{4\Gamma_R}\left[{}^{(1)}_{1}\mathcal{M}_- + {}^{(1)}_{-1}\mathcal{M}_- - {}^{(1)}_{1}\mathcal{M}_+ - {}^{(1)}_{-1}\mathcal{M}_+\right] \\ &= \frac{i}{4\Gamma_R}\left[{}^{(1)}_{-1}\mathcal{M}_+^* + {}^{(1)}_{1}\mathcal{M}_+^* - {}^{(1)}_{1}\mathcal{M}_+ - {}^{(1)}_{-1}\mathcal{M}_+\right] \end{aligned} \tag{25}$$

ce qui d'après les solutions à l'ordre un (19a) et (19b) donne :

$${}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z = -\frac{\mathcal{M}_0}{4}\left[\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+\Gamma_R^2} + \frac{1}{(\omega+\omega_0)^2+\Gamma_R^2}\right] \tag{26}$$

En regroupant dans (9-a) les termes statiques ($p = 0$) à l'ordre deux inclus, on obtient :

$$\mathcal{M}_z(\text{statique}) = \mathcal{M}_0\left\{1 - \frac{\omega_1^2}{4}\left[\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+\Gamma_R^2} + \frac{1}{(\omega+\omega_0)^2+\Gamma_R^2}\right] + ...\right\} \tag{27}$$

La Figure 4 représente cette aimantation statique longitudinale en fonction de ω_0.

La différence de population est donc toujours *diminuée à* l'ordre deux par rapport à sa valeur en l'absence de radiofréquence, et ceci proportionnellement *à l'intensité* du champ de radiofréquence. Ceci se comprend bien : sous l'effet du champ incident, des transitions sont induites de $|+\rangle$ vers $|-\rangle$ (émission induite) ou de $|-\rangle$ vers $|+\rangle$ (absorption) ; quel que soit le signe de la différence de population initiale, ces transitions sont plus nombreuses à partir du niveau le plus peuplé, et elles diminuent donc la différence de population.

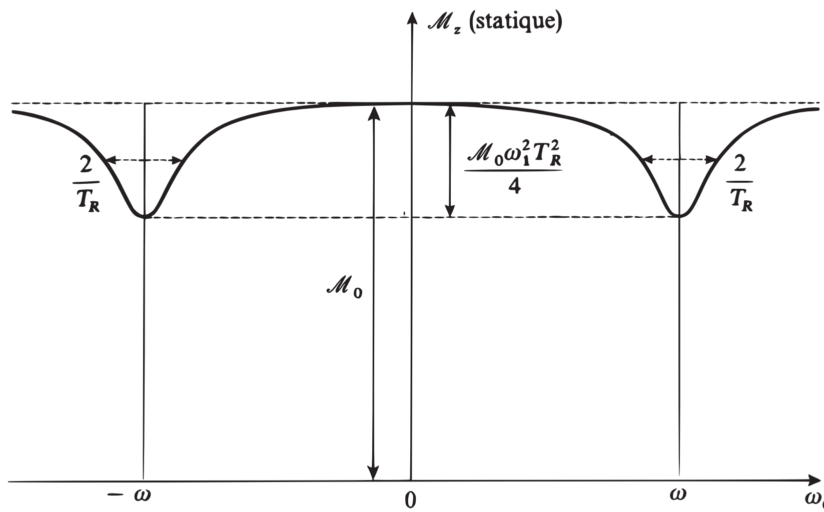


FIGURE 4 – *Variations avec ω_0 de l'aimantation statique longitudinale. Il apparaît, au second ordre du traitement de perturbation, deux résonances de largeur $2/T_R$ centrées en $\omega_0 = \omega$ et $\omega_0 = -\omega$. Le calcul n'est valable que si l'intensité relative des résonances est faible, c'est-à-dire si $\omega_1 T_R \ll 1$.*

Remarque:

La valeur maximale de $\omega_1^2\, |{}_0^{(2)}\mathcal{M}_z|$ est $\mathcal{M}_0\omega_1^2/4\Gamma_R^2 = \mathcal{M}_0\omega_1^2 T_R^2/4$ (amplitude de la résonance qui apparaît sous forme d'un creux sur la Figure 4). Pour que le développement de perturbation ait un sens, il faut donc que :

$$\omega_1 T_R \ll 1 \tag{28}$$

β. *Génération d'harmonique deux*

D'après (16a), (13b), (19a) et (19b), nous avons :

$$\begin{aligned} {}_2^{(2)}\mathcal{M}_z &= \frac{1}{4(2\omega - i\Gamma_R)}\left[{}_{-1}^{(1)}\mathcal{M}_+^* - {}_1^{(1)}\mathcal{M}_+\right] \\ &= \frac{\mathcal{M}_0}{8(2\omega - i\Gamma_R)}\left[\frac{1}{\omega_0 + \omega - i\Gamma_R} - \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R}\right] \end{aligned} \tag{29}$$

Le terme ${}_2^{(2)}\mathcal{M}_z$ décrit une vibration du dipole magnétique le long de Oz à la pulsation 2ω ; le système peut donc rayonner une onde de pulsation 2ω, polarisée (en ce qui concerne le champ magnétique) linéairement le long de Oz.

On voit ainsi qu'un système atomique n'est pas en général un système linéaire. Il peut doubler la fréquence excitatrice, la tripler (comme nous le verrons plus loin), etc. Le même type de phénomène existe en optique pour des intensités très fortes ("optique non linéaire") : un faisceau laser rouge (issu par exemple d'un laser à rubis)

tombant sur un milieu matériel tel qu'un cristal de quartz peut donner naissance à un faisceau de lumière ultraviolette (fréquence doublée).

Remarque:
Il est utile pour la suite de comparer, au voisinage de $\omega_0 = \omega$, $|{}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z|$ et $|{}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z|$. D'après (29), on a, pour $\omega \simeq \omega_0$:

$$|{}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z| \simeq \frac{\mathcal{M}_0}{16\omega_0\Gamma_R} \tag{30}$$

De même, (26) indique que :

$$|{}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z| \simeq \frac{\mathcal{M}_0}{4\Gamma_R^2} \tag{31}$$

Donc, pour $\omega \simeq \omega_0$:

$$\frac{|{}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z|}{|{}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z|} \simeq \frac{\Gamma_R}{4\omega_0} = \frac{1}{4\omega_0 T_R} \ll 1 \tag{32}$$

d'après (24).

3-d. Solution à l'ordre trois : effets de saturation et transitions à plusieurs quanta

A l'ordre trois, le tableau I montre que seuls ${}^{(3)}_{\pm1}\mathcal{M}_\pm$ et ${}^{(3)}_{\pm3}\mathcal{M}_\pm$ sont non nuls ; il suffit en fait d'étudier ${}^{(3)}\mathcal{M}_+$.

Le terme ${}^{(3)}_{1}\mathcal{M}_+$ vient corriger à l'ordre trois le mouvement circulaire droit de $\boldsymbol{\mathcal{M}}_\perp$ trouvé à l'ordre un et analysé au § b ci-dessus. Nous allons voir que ${}^{(3)}_{1}\mathcal{M}_+$ correspond à un effet de saturation de la susceptibilité du système.

Le terme ${}^{(3)}_{3}\mathcal{M}_+$ représente une nouvelle composante de pulsation 3ω du mouvement de $\boldsymbol{\mathcal{M}}_\perp$ (génération d'harmonique trois). De plus, le caractère résonnant de ${}^{(3)}_{3}\mathcal{M}_+$ au voisinage de $\omega_0 = 3\omega$ s'interprète comme résultant de l'absorption simultanée de trois photons de radiofréquence, processus qui conserve à la fois l'énergie globale et le moment cinétique global.

α. *Saturation de la susceptibilité du système*

D'après (16b) :

$${}^{(3)}_{1}\mathcal{M}_+ = \frac{1}{2}\frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R}\left[{}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z + {}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z\right] \tag{33}$$

Comme nous nous intéressons à la correction du mouvement circulaire droit discuté au § 3.b et résonnant en $\omega_0 = \omega$, nous nous placerons ici au voisinage de $\omega_0 = \omega$. On peut alors, d'après la remarque du paragraphe précédent [*cf.* formule (32)] négliger ${}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z$ devant ${}^{(2)}_{0}\mathcal{M}_z$. On obtient ainsi, en utilisant l'expression (26) de ${}^{(2)}_{0}\boldsymbol{\mathcal{M}}_z$ (le terme qui résonne en $\omega_0 = -\omega$ étant négligé) :

$${}^{(3)}_{1}\mathcal{M}_+ \simeq -\frac{\mathcal{M}_0}{8}\,\frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R}\,\frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_R^2} \tag{34}$$

Si l'on regroupe les résultats (34) et (19a), on trouve l'expression donnant le mouvement circulaire droit de $\mathcal{M}_+$ à la fréquence $\omega/2\pi$, au troisième ordre inclus en ω_1 :

$$\mathcal{M}_+(\text{circulaire droit}) = \omega_1 \frac{\mathcal{M}_0}{2} \frac{e^{i\omega t}}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} \left[1 - \frac{\omega_1^2}{4} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_R^2}\right] \tag{35}$$

En comparant (35) à (21), on voit que la susceptibilité du système passe de la valeur (22) à la valeur :

$$\chi(\omega) = -\gamma \mathcal{M}_0 \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R} \left[1 - \frac{\omega_1^2}{4} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \Gamma_R^2}\right] \tag{36}$$

Elle est donc multipliée par un facteur inférieur à un, d'autant plus petit que l'intensité du champ de radiofréquence est plus grande et que l'on est plus proche de la résonance : on dit alors que le système "sature". Le terme en ω_1^2 de (36) est appelé "susceptibilité non linéaire".

La signification physique de cette saturation est très claire. Un champ électromagnétique faible induit sur un système atomique un moment dipolaire qui lui est proportionnel. Si l'on augmente l'amplitude du champ, le dipole ne peut continuer à croître proportionnellement au champ : en effet, les transitions d'absorption et d'émission induite provoquées par le champ diminuent la différence de population entre les niveaux atomiques impliqués et, par suite, le système atomique répond de moins en moins au champ. On constate d'ailleurs que le crochet qui figure dans (36) n'est autre que le terme qui traduit la diminution à l'ordre deux de la différence de population [*cf.* relation (27), où l'on négligerait le terme résonnant en $\omega_0 = -\omega$].

Remarque:

Les termes de saturation jouent un rôle très important dans toute théorie du maser ou du laser. Revenons en effet au schéma de la Figure 1. Si l'on ne garde que le terme de réponse linéaire dans la première étape du calcul (flèche vers la droite), le moment dipolaire induit est proportionnel au champ. Si le milieu est amplificateur (et si les pertes de la cavité électromagnétique sont suffisamment faibles), la réaction du dipole sur le champ (flèche vers la gauche) tend à augmenter le champ d'une quantité qui lui est proportionnelle. On conçoit qu'on obtient ainsi pour le champ une équation différentielle linéaire conduisant à une solution qui croît exponentiellement avec le temps.

Ce sont les termes de saturation qui empêchent cette croissance indéfinie. Ils conduisent à une équation dont la solution reste bornée et tend vers une limite qui représente le champ régnant dans le laser en régime stationnaire. Physiquement, ces termes de saturation résultent du fait que le système atomique ne peut fournir au champ une énergie supérieure à celle qui correspond à la différence de population introduite initialement par le pompage.

β. *Transitions à trois photons*

D'après (16b) et (29) :

$$
\begin{aligned}
{}^{(3)}_{3}\mathcal{M}_{+} &= \frac{1}{2}\frac{1}{\omega_0 - 3\omega + i\Gamma_R}\,{}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z \\
&= \frac{\mathcal{M}_0}{16}\,\frac{1}{\omega_0 - 3\omega + i\Gamma_R}\,\frac{1}{2\omega - i\Gamma_R}\left[\frac{1}{\omega_0 + \omega - i\Gamma_R} - \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\Gamma_R}\right]
\end{aligned}
\tag{37}
$$

On pourrait faire à propos du terme ${}^{(3)}_{3}\mathcal{M}_{+}$ la même remarque que pour ${}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z$, à savoir qu'il indique que le système atomique engendre des harmoniques de la fréquence excitatrice (ici l'harmonique 3).

En fait, le point nouveau par rapport à la discussion du paragraphe précédent relative à ${}^{(2)}_{2}\mathcal{M}_z$ est l'apparition d'une résonance centrée en $\omega_0 = 3\omega$ [liée au premier dénominateur résonnant de (37)].

On peut donner de la résonance $\omega_0 = \omega$ discutée dans les paragraphes précédents une interprétation corpusculaire : le spin passe de l'état $|-\rangle$ à l'état $|+\rangle$ en absorbant un photon (ou en l'émettant, suivant la position relative des niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$). Il y a résonance lorsque l'énergie $\hbar\omega$ du photon est égale à l'énergie $\hbar\omega_0$ de la transition atomique. On peut envisager une interprétation corpusculaire analogue de la résonance $\omega_0 = 3\omega$. Comme $\hbar\omega_0 = 3\hbar\omega$, la transition implique nécessairement trois photons puisque l'énergie globale doit être conservée au cours de la transition.

On peut alors se demander pourquoi il n'est pas apparu de résonance au deuxième ordre pour $\hbar\omega_0 = 2\hbar\omega$ (transition à deux photons). La raison est que le moment cinétique global doit être également conservé au cours de la transition. En effet, le champ de radiofréquence linéaire est, comme nous l'avons déjà dit, une superposition de deux champs tournant en sens inverse. A chacun de ces champs tournants sont associés des photons de type différent : au champ circulaire droit, des photons σ^+ transportant un moment cinétique $+\hbar$ par rapport à Oz ; au champ circulaire gauche, des photons σ^- transportant un moment cinétique $-\hbar$. Pour passer du niveau $|-\rangle$ au niveau $|+\rangle$, le spin doit absorber un moment cinétique $+\hbar$ par rapport à Oz (différence entre les deux valeurs propres de S_z). Il peut le faire en absorbant un photon σ^+ ; si $\omega_0 = \omega$, il y a également conservation de l'énergie globale, ce qui explique l'apparition de la résonance $\omega_0 = \omega$. Le système peut également acquérir un moment cinétique $+\hbar$ en absorbant trois photons (Fig. 5) ; deux photons σ^+ et un photon σ^- ; donc, si $\omega_0 = 3\omega$, on peut satisfaire à la fois la conservation de l'énergie et du moment cinétique global, ce qui explique la résonance $\omega_0 = 3\omega$. Par contre, deux photons ne peuvent jamais céder à l'atome un moment cinétique $+\hbar$: ou bien les deux photons sont σ^+ et ils apportent $2\hbar$; ou bien ils sont tous deux σ^- et ils apportent $-2\hbar$; ou bien l'un est σ^+ et l'autre σ^-, et ils n'apportent aucun moment cinétique.

Ces arguments se généralisent aisément et permettent de montrer qu'il apparaît des résonances lorsque $\omega_0 = \omega$, 3ω, 5ω, 7ω, ... $(2n+1)\omega$, ... correspondant à l'absorption d'un nombre impair de photons. On voit d'ailleurs sur la formule (16b) que ${}^{(2n+1)}_{2n+1}\mathcal{M}_{+}$ résonne pour $\omega_0 = (2n+1)\omega$; rien d'analogue ne se produit aux ordres pairs puisque, d'après le tableau I, on doit alors utiliser l'équation (16a).

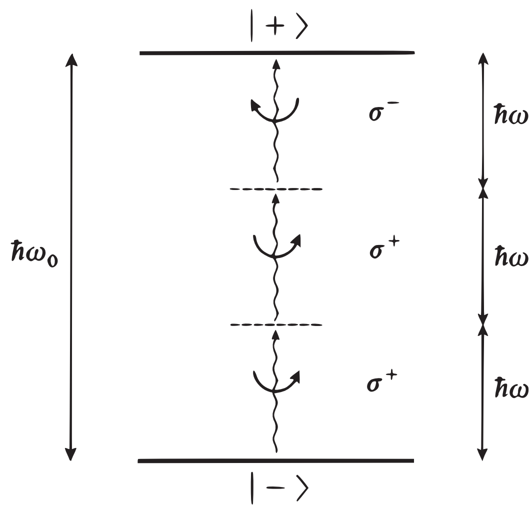


Figure 5 – *Le spin peut passer du niveau $|-\rangle$ au niveau $|+\rangle$ en absorbant trois photons d'énergie $\hbar\omega$. L'énergie globale est conservée si $\hbar\omega_0 = 3\hbar\omega$; le moment cinétique global est conservé si deux photons ont une polarisation σ^+ (ils apportent alors chacun un moment cinétique $+\hbar$ par rapport à Oz), le troisième une polarisation σ^- (il apporte un moment cinétique $-\hbar$).*

Remarques:

(*i*) Si le champ $\mathbf{B}_1$ est tournant, il n'y a qu'un seul type de photons, σ^+ ou σ^- ; le même raisonnement montre qu'une *seule résonance* peut alors se manifester, en $\omega_0 = \omega$ si les photons sont σ^+, en $\omega_0 = -\omega$ s'ils sont σ^-. Ceci permet de comprendre pourquoi les calculs sont beaucoup plus simples pour un champ tournant, et conduisent à une solution exacte. Il est d'ailleurs instructif d'appliquer la méthode de ce complément au cas du champ tournant et de vérifier que la série de perturbation peut se sommer pour donner la solution trouvée directement dans le Complément F_{IV}.

(*ii*) Considérons un système à deux niveaux dont les parités sont différentes et soumettons-le à l'action d'un champ électrique oscillant. L'hamiltonien d'interaction a alors la même structure que celui que nous étudions dans ce complément : S_x n'a ici que des éléments non diagonaux ; de même, l'hamiltonien dipolaire électrique, étant impair, ne peut avoir d'éléments diagonaux. Les calculs sont, dans le second cas, très semblables aux précédents et aboutissent à des conclusions analogues : on trouve des résonances pour $\omega_0 = \omega$, 3ω, 5ω, ... L'interprétation du caractère "impair" du spectre est alors la suivante : les photons dipolaires électriques ont une parité négative et il faut que le système en absorbe un nombre impair pour passer d'un niveau à un autre de parité différente.

(*iii*) Reprenons le cas du spin 1/2 et supposons que le champ de radiofréquence

linéaire ne soit ni parallèle ni perpendiculaire à $\mathbf{B}_0$ (Fig. 6). $\mathbf{B}_1$ peut alors être décomposé en une composante parallèle à $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{B}_{1\parallel}$, à laquelle sont associés des photons π (de moment cinétique 0 par rapport à Oz), et une composante $\mathbf{B}_{1\perp}$ à laquelle, comme nous l'avons vu plus haut, sont associés des photons σ^+ et σ^-. Dans ce cas, l'atome peut augmenter son moment cinétique par rapport à Oz de $+\hbar$, et passer de $|-\rangle$ à $|+\rangle$, en absorbant deux photons, un σ^+ et l'autre π. On peut effectivement vérifier, en appliquant la méthode de ce complément, qu'il apparaît pour cette polarisation de la radiofréquence un spectre complet (pair et impair) de résonances : $\omega_0 = \omega$, 2ω, 3ω, 4ω, ...

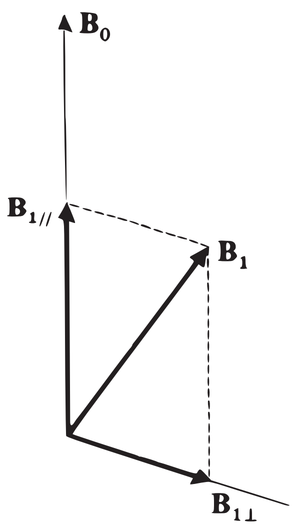


FIGURE *6 – Champ magnétique statique* $\mathbf{B}_0$ *et champ de radiofréquence* $\mathbf{B}_1$*, dans le cas où* $\mathbf{B}_1$ *n'est ni parallèle, ni perpendiculaire à* $\mathbf{B}_0$ *;* $\mathbf{B}_{1\parallel}$ *et* $\mathbf{B}_{1\perp}$ *sont les composantes de* $\mathbf{B}_1$ *dans la direction de* $\mathbf{B}_0$ *et la direction perpendiculaire.*

4. Exercices d'application de ce complément

EXERCICE 1

Reprendre les équations (1) en faisant $\omega_1 = 0$ (pas de radiofréquence) et en prenant $\boldsymbol{\mu}_0$ parallèle à Ox (pompage transversal).

Calculer les valeurs de $\mathcal{M}_x$, $\mathcal{M}_y$ et $\mathcal{M}_z$ en régime stationnaire. Montrer que $\mathcal{M}_x$ et $\mathcal{M}_y$ subissent des variations résonnantes lorsqu'on balaie le champ statique au voisinage de la valeur zéro (effet Hanle). Interpréter physiquement ces résonances (pompage contrarié par la précession de Larmor) et montrer qu'elles permettent de mesurer le produit γT_R.

EXERCICE 2

On considère un ensemble de spins soumis au même champ statique $\mathbf{B}_0$ et aux mêmes processus de pompage et de relaxation que ceux de ce complément ; ces spins sont de plus soumis à l'action de deux champs de radiofréquence linéaires, le premier de pulsation ω, d'amplitude B_1 et parallèle à Oz, le second de pulsation ω', d'amplitude B_1' et parallèle à Ox.

En utilisant les méthodes générales développées dans ce complément, calculer l'aimantation $\boldsymbol{\mathcal{M}}$ de l'ensemble des spins au deuxième ordre en $\omega_1 = -\gamma B_1$ et $\omega'_1 = -\gamma B'_1$ (termes en ω_1^2, $\omega_1'^2$, $\omega_1\omega'_1$). On fixe $\omega_0 = -\gamma B_0$ et ω_1 ; on suppose $\omega_0 > \omega$ et on fait varier ω'. Montrer qu'il apparaît à cet ordre de perturbation deux résonances, l'une en $\omega' = \omega_0 - \omega$, l'autre en $\omega' = \omega_0 + \omega$.

Interpréter physiquement ces deux résonances (la première correspond à une absorption de deux photons, la seconde à un effet Raman).

Références et conseils de lecture :

Voir section 15 de la bibliographie.

Théorie semi classique des masers et lasers : Lamb (15.4) et dans (15.2), Sargent et al. (15.5), Chap. VIII, IX et X.

Optique non linéaire : Baldwin (15.19), Bloembergen (15.21), Giordmaine (15.22). Résolution par itération de l'équation pilote : Bloembergen (15.21), Chap. 2, §§ 3, 4 et 5, et Appendice III.

Processus multiphotoniques dans le domaine R.F., effet Hanle : cours de Brossel dans (15.2).

Complément C_{XIII}

Oscillations d'un système entre deux états discrets sous l'effet d'une perturbation sinusoïdale résonnante

1	Principe de la méthode : approximation séculaire	1387
2	Résolution du système d'équations	1388
3	Discussion physique	1389

La méthode d'approximation utilisée dans le Chapitre XIII pour calculer l'effet d'une perturbation résonnante n'est pas valable pour des temps longs ; en effet, nous avons vu [*cf.* condition (C-18) de ce chapitre] que t devait satisfaire à :

$$t \ll \frac{\hbar}{|W_{fi}|} \tag{1}$$

Supposons que l'on veuille étudier le comportement d'un système, soumis à une perturbation résonnante, sur un grand intervalle de temps [où la condition (1) n'est pas réalisée]. La solution à l'ordre 1 étant alors insuffisante, on pourrait essayer de calculer un certain nombre de termes d'ordres supérieurs pour obtenir une meilleure expression de $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$:

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = \left|\lambda b_f^{(1)}(t) + \lambda^2 b_f^{(2)}(t) + \lambda^3 b_f^{(3)}(t) + ...\right|^2 \tag{2}$$

Une telle méthode conduirait à des calculs inutilement longs.

Nous allons voir dans ce complément qu'il est possible de résoudre le problème de façon plus élégante et rapide, en améliorant la méthode d'approximation pour mieux l'adapter au caractère résonnant de la perturbation. La condition de résonance $\omega \simeq \omega_{fi}$ entraîne que, seuls, les deux états discrets $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ sont couplés de manière efficace par $W(t)$: comme le système est, à l'instant initial, dans l'état $|\varphi_i\rangle$ [$b_i(0) = 1$], l'amplitude de probabilité $b_f(t)$ de le trouver à l'instant t dans l'état $|\varphi_f\rangle$ peut être appréciable ; par contre, tous les coefficients $b_n(t)$ (avec $n \neq i,\, f$) restent très petits devant 1 car, pour eux, la condition de résonance n'est pas satisfaite. Cette remarque est à la base de la méthode que nous allons utiliser.

1. Principe de la méthode : approximation séculaire

Dans le Chapitre XIII, nous avons remplacé au second membre de (B-11) toutes les composantes $b_k(t)$ par leur valeur $b_k(0)$ à l'instant $t = 0$. Ici nous faisons de même pour les composantes telles que $k \neq i,\, f$; par contre, nous gardons explicitement $b_i(t)$ et $b_f(t)$. Nous sommes ainsi conduits, pour déterminer $b_i(t)$ et $b_f(t)$, au système d'équations [la perturbation ayant la forme (C-1a) du Chap. XIII] :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_i(t) &= \frac{1}{2i}\left\{\left[\mathrm{e}^{i\omega t} - \mathrm{e}^{-i\omega t}\right] W_{ii} b_i(t) + \left[\mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{fi})t} - \mathrm{e}^{-i(\omega+\omega_{fi})t}\right] W_{if} b_f(t)\right\} \\ i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_f(t) &= \frac{1}{2i}\left\{\left[\mathrm{e}^{i(\omega+\omega_{fi})t} - \mathrm{e}^{-i(\omega-\omega_{fi})t}\right] W_{fi} b_i(t) + \left[\mathrm{e}^{i\omega t} - \mathrm{e}^{-i\omega t}\right] W_{ff} b_f(t)\right\} \end{aligned} \tag{3}$$

Au deuxième membre de ces équations, certains coefficients de $b_i(t)$ et $b_f(t)$ sont proportionnels à $e^{\pm i(\omega-\omega_{fi})t}$, de sorte qu'ils oscillent lentement en fonction du temps lorsque $\omega \simeq \omega_{fi}$; par contre, d'autres coefficients sont proportionnels soit à $e^{\pm i\omega t}$ soit à $e^{\pm i(\omega+\omega_{fi})t}$, et oscillent donc beaucoup plus rapidement. Nous allons faire ici l'approximation séculaire, qui consiste à négliger ce second type de termes. Ceux qui subsistent alors, appelés “termes séculaires”, sont donc ceux dont les coefficients se réduisent à des constantes pour $\omega = \omega_{fi}$; par intégration dans le temps, ils apportent des contributions importantes aux variations des composantes $b_i(t)$ et $b_f(t)$. Au contraire, la contribution des autres termes est négligeable, car leur variation est trop rapide (l'intégration de $e^{i\Omega t}$ fait apparaître un facteur $1/\Omega$, et la valeur moyenne de $e^{i\Omega t}$ sur un très grand nombre de périodes est pratiquement nulle).

Remarque:

Pour que le raisonnement précédent soit valable, il est nécessaire que la variation temporelle d'un terme $e^{i\omega t}b_{i,\,f}(t)$ soit due principalement à l'exponentielle, et non à la composante $b_{i,\,f}(t)$. Comme ω est très proche de ω_{fi}, ceci signifie que $b_{i,\,f}(t)$ doit peu varier sur un intervalle de temps de l'ordre de $1/|\omega_{fi}|$. Effectivement, ceci est vérifié dans le cadre des hypothèses faites, c'est-à-dire si $W \ll H_0$. En effet, les variations de $b_i(t)$ et $b_f(t)$ (qui sont des constantes si $W = 0$) sont dues à la présence de la perturbation W, et sont notables sur des temps de l'ordre de $\hbar/|W_{if}|$ [ce point peut d'ailleurs être directement vérifié sur les formules (8) obtenues plus loin] ; comme, par hypothèse, $|W_{if}| \ll \hbar|\omega_{fi}|$, ce temps est bien supérieur à $1/|\omega_{fi}|$.

Pour finir, l'approximation séculaire conduit au système d'équations :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_i(t) = -\frac{1}{2\hbar}e^{i(\omega-\omega_{fi})t}\,W_{if}b_f(t) \tag{4a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}b_f(t) = \frac{1}{2\hbar}e^{-i(\omega-\omega_{fi})t}\,W_{fi}b_i(t) \tag{4b}$$

dont la solution, très voisine de celle du système (3), est plus facile à calculer comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

2. Résolution du système d'équations

Plaçons-nous pour commencer dans le cas où $\omega = \omega_{fi}$. En dérivant (4a) et en reportant (4b) dans le résultat, nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}b_i(t) = -\frac{1}{4\hbar^2}|W_{fi}|^2 b_i(t) \tag{5}$$

Le système étant à l'instant $t = 0$ dans l'état $|\varphi_i\rangle$, les conditions initiales sont :

$$b_i(0) = 1 \tag{6a}$$

$$b_f(0) = 0 \tag{6b}$$

ce qui donne d'après (4) :

$$\frac{\mathrm{d}b_i}{\mathrm{d}t}(0) = 0 \tag{7a}$$

$$\frac{\mathrm{d}b_f}{\mathrm{d}t}(0) = \frac{W_{fi}}{2\hbar} \tag{7b}$$

La solution de (5) satisfaisant (6a) et (7a) s'écrit :

$$b_i(t) = \cos\left(\frac{|W_{fi}|t}{2\hbar}\right) \tag{8a}$$

On peut alors calculer b_f à partir de (4a) :

$$b_f(t) = \mathrm{e}^{i\alpha_{fi}} \sin\left(\frac{|W_{fi}|t}{2\hbar}\right) \tag{8b}$$

où α_{fi} est l'argument de W_{fi}. La probabilité $\mathscr{P}_{if}(t;\omega=\omega_{fi})$ de trouver à l'instant t le système dans l'état $|\varphi_f\rangle$ vaut donc dans ce cas :

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega=\omega_{fi}) = \sin^2\left(\frac{|W_{fi}|t}{2\hbar}\right) \tag{9}$$

Lorsque ω est différent de ω_{fi} (tout en restant proche de la valeur de résonance), le système différentiel (4) est encore exactement soluble ; en fait, il est tout à fait analogue à celui que nous avons obtenu dans le Complément $\mathrm{F_{IV}}$ [*cf.* équation (15)] lors de l'étude de la résonance magnétique sur un spin 1/2. Le même type de calcul que dans ce complément permet d'obtenir l'analogue de la relation (27) (formule de Rabi), qui s'écrit ici :

$$\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = \frac{|W_{if}|^2}{|W_{if}|^2 + \hbar^2(\omega-\omega_{fi})^2} \sin^2\left[\sqrt{\frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} + (\omega-\omega_{fi})^2}\,\frac{t}{2}\right] \tag{10}$$

[lorsque $\omega = \omega_{fi}$, cette expression se réduit bien à (9)].

3. Discussion physique

La discussion physique du résultat que nous avons obtenu en (10) est la même que pour la résonance magnétique sur un spin 1/2 (*cf.* Complément $\mathrm{F_{IV}}$, § 2-c). La probabilité $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ est une fonction oscillante du temps ; pour certaines valeurs de t, $\mathscr{P}_{if}(t;\omega) = 0$ et le système est revenu dans l'état initial $|\varphi_i\rangle$.

D'autre part, la formule (10) montre bien l'importance du phénomène de résonance : lorsque $\omega = \omega_{fi}$, si petite que soit la perturbation, elle peut faire passer complètement le système de l'état $|\varphi_i\rangle$ à l'état $|\varphi_f\rangle$ [1]. Par contre, si la perturbation n'est pas résonnante, la probabilité $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ reste constamment inférieure à 1.

Il est enfin intéressant de comparer le résultat obtenu dans ce complément avec celui auquel nous a conduits la théorie du premier ordre utilisée au Chapitre XIII.

1. L'importance de la perturbation, caractérisée par $|W_{fi}|$, n'intervient à résonance que dans le temps mis par le système pour passer de $|\varphi_i\rangle$ à $|\varphi_f\rangle$, temps d'autant plus long que $|W_{fi}|$ est plus petit.

Remarquons tout d'abord que, pour toutes les valeurs de t, la probabilité $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ obtenue en (10) est comprise entre 0 et 1 : la méthode d'approximation utilisée ici permet donc d'éviter les difficultés rencontrées au Chapitre XIII (*cf.* § C-2-c-β). Lorsqu'on fait tendre t vers zéro dans (9), on retrouve le résultat (C-17) de ce chapitre : la théorie des perturbations au premier ordre est effectivement valable lorsque t est suffisamment faible (*cf.* remarque du § B-3-b) ; en fait, elle revient à remplacer la sinusoïde qui représente $\mathscr{P}_{if}(t;\omega)$ en fonction du temps par la parabole osculatrice.

Complément D_{XIII}

Désintégration d'un état discret couplé de manière résonnante à un continuum d'états finals

1 Position du problème 1391
2 Description du modèle considéré 1392
2-a Hypothèses sur l'hamiltonien non perturbé H_0 1392
2-b Hypothèses sur le couplage W 1393
2-c Résultats de la théorie des perturbations au premier ordre 1394
2-d Equation intégrodifférentielle équivalente à l'équation de Schrödinger 1395
3 Approximation des temps courts. Lien avec la théorie des perturbations au premier ordre 1396
4 Une autre méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger 1398
5 Discussion physique 1399
5-a Durée de vie de l'état discret 1399
5-b Déplacement de l'état discret dû au couplage avec le continuum 1400
5-c Distribution en énergie des états finals atteints après la désintégration de l'état discret 1401

1. Position du problème

Dans le § C-3 du Chapitre XIII, nous avons montré que le couplage induit par une perturbation constante entre un état initial discret d'énergie E_i et un continuum d'états finals (dont certains ont une énergie égale à E_i) fait passer le système de l'état initial vers ce continuum d'états finals. De façon plus précise, la probabilité de trouver à l'instant t le système dans un groupe bien défini d'états du continuum croît proportionnellement au temps. Par conséquent, la probabilité $\mathscr{P}_{ii}(t)$ de trouver le système à l'instant t dans l'état initial $|\varphi_i\rangle$ doit décroître linéairement au cours du temps à partir de la valeur $\mathscr{P}_{ii}(0) = 1$. Il est bien évident qu'un tel résultat n'est valable qu'aux temps courts : l'extrapolation de la décroissance linéaire de $\mathscr{P}_{ii}(t)$ aux temps longs conduirait en effet à des valeurs négatives de $\mathscr{P}_{ii}(t)$, ce qui est absurde pour une probabilité. Le problème se pose donc de déterminer le comportement du système aux temps longs.

Nous avons rencontré un problème analogue lors de l'étude des transitions résonnantes induites par une perturbation sinusoïdale entre deux états discrets $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Le traitement de perturbation au premier ordre prévoit une décroissance en t^2 de $\mathscr{P}_{ii}(t)$ à partir de la valeur initiale $\mathscr{P}_{ii}(0) = 1$. La méthode de résolution exposée dans le Complément C_{XIII} montre que le système oscille en fait entre les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$, la décroissance en t^2 trouvée au § C du Chapitre XIII ne traduisant que le "départ" de la sinusoïde correspondante.

On pourrait s'attendre à un résultat analogue pour le problème qui nous préoccupe ici (oscillations du système entre l'état discret et le continuum). Nous allons montrer qu'en fait il n'en est rien : *le système physique quitte de façon irréversible l'état* $|\varphi_i\rangle$; on trouve en effet pour $\mathscr{P}_{ii}(t)$ une décroissance exponentielle en $e^{-\Gamma t}$ (dont le traitement de perturbation ne donne que le comportement aux temps courts en $1 - \Gamma t$). Ainsi, le caractère *continu* de l'ensemble des états finals fait disparaître la réversibilité trouvée dans le complément précédent C_{XIII} ; il est responsable d'une *désintégration* de l'état initial, qui acquiert ainsi une *durée de vie finie* (état instable ; *cf.* Complément K_{III}).

La situation que nous envisageons dans ce complément se rencontre très fréquemment en physique : par exemple, un système, initialement dans un état discret, peut se scinder sous l'effet d'un couplage interne (décrit par suite par un hamiltonien W indépendant du temps) en deux fragments distincts dont les énergies (cinétique dans le cas de particules matérielles, électromagnétique dans le cas de photons) peuvent être a priori quelconques, ce qui donne un caractère continu à l'ensemble des états finals. Ainsi, lors de la *désintégration* α, un noyau initialement dans un état discret se transforme (par effet tunnel) en un système constitué d'une particule α et d'un autre noyau ; un atome A à plusieurs électrons se trouvant initialement dans une configuration (*cf.* Compléments A_{XIV} et B_{XIV}) où plusieurs électrons sont excités peut, sous l'effet des interactions électrostatiques entre électrons, donner naissance à un système formé par un ion A^+ et un électron libre (l'énergie de la configuration initiale doit bien sûr être supérieure à la limite d'ionisation simple de A) : c'est le phénomène appelé "*auto-ionisation*". On peut encore citer *l'émission spontanée* d'un photon par un niveau excité atomique (ou nucléaire) : l'interaction entre l'atome et le champ électromagnétique quantifié couple l'état initial discret (atome excité en l'absence de tout photon) à un continuum d'états finals (atome dans un niveau inférieur en présence d'un photon de direction, de polarisation et d'énergie quelconques). Mentionnons enfin l'effet photoélectrique où une perturbation, cette fois sinusoïdale, couple un état discret d'un atome A à un continuum d'états finals (ion A^+ et photoélectron e^-).

Ces quelques exemples d'états instables empruntés à divers domaines de la physique suffisent à montrer l'importance du problème que nous abordons dans ce complément.

2. Description du modèle considéré

2-a. Hypothèses sur l'hamiltonien non perturbé H_0

Pour simplifier au maximum les calculs qui suivent, nous ferons les hypothèses suivantes sur le spectre de l'hamiltonien non perturbé H_0. Ce spectre comprend :

(i) un état discret $|\varphi_i\rangle$, d'énergie E_i (non dégénérée) :

$$H_0|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle \tag{1}$$

(ii) un ensemble d'états $|\alpha\rangle$ formant un continuum :

$$H_0|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle \tag{2}$$

L'énergie E peut prendre une infinité continue de valeurs qui se répartissent sur une portion de l'axe réel *comprenant* E_i. Nous supposerons par exemple que E varie de

0 à $+\infty$:

$$E \geq 0 \tag{3}$$

Chaque état $|\alpha\rangle$ est caractérisé par son énergie E et un ensemble d'autres paramètres que nous noterons β (comme dans le § C-3-a-β du Chapitre XIII) ; $|\alpha\rangle$ peut donc être aussi écrit sous la forme $|\beta, E\rangle$. On a [*cf.* formule (C-28) du Chap. XIII] :

$$\mathrm{d}\alpha = \rho(\beta, E)\, \mathrm{d}\beta\, \mathrm{d}E \tag{4}$$

où $\rho(\beta, E)$ est la densité d'états finals.

Les états propres de H_0 satisfont aux relations suivantes (relations d'orthogonalité et de fermeture) :

$$\begin{cases} \langle\varphi_i|\varphi_i\rangle = 1 & \text{(5a)} \\ \langle\varphi_i|\alpha\rangle = 0 & \text{(5b)} \\ \langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha') & \text{(5c)} \end{cases}$$

$$|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| + \int \mathrm{d}\alpha\ |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1 \tag{6}$$

2-b. Hypothèses sur le couplage W

Nous supposerons que W ne dépend pas explicitement du temps et n'a pas d'éléments diagonaux :

$$\begin{aligned} &\langle\varphi_i|W|\varphi_i\rangle = 0 \\ &\langle\alpha|W|\alpha\rangle = 0 \end{aligned} \tag{7}$$

(si ces éléments diagonaux n'étaient pas nuls, on pourrait toujours les ajouter à ceux de H_0, ce qui reviendrait simplement à changer les énergies non perturbées). De même, nous supposerons que W ne peut coupler deux états du continuum :

$$\langle\alpha|W|\alpha'\rangle = 0 \tag{8}$$

Les seuls éléments de matrice non nuls de W sont donc ceux qui relient l'état discret $|\varphi_i\rangle$ aux états du continuum ; ce sont ces éléments de matrice, $\langle\alpha|W|\varphi_i\rangle$, qui sont responsables de la désintégration de l'état $|\varphi_i\rangle$.

Les hypothèses précédentes ne sont pas trop restrictives. En particulier, la condition (8) est très souvent satisfaite dans les problèmes physiques évoqués à la fin du § 1. L'intérêt du modèle précédent est de permettre d'atteindre la physique du phénomène de désintégration, sans trop compliquer les calculs. Les conclusions physiques essentielles ne seraient pas modifiées si l'on prenait un modèle plus élaboré.

Avant d'aborder la nouvelle méthode de résolution de l'équation de Schrödinger que nous exposons dans ce complément, indiquons les résultats au premier ordre de la théorie des perturbations du Chapitre XIII lorsqu'on l'applique au modèle précédent.

2-c. Résultats de la théorie des perturbations au premier ordre

L'étude du § C-3 du Chapitre XIII permet de calculer [à partir notamment de la formule (C-36)] la probabilité de trouver à l'instant t le système physique étudié (initialement dans l'état $|\varphi_i\rangle$) dans un état final d'énergie quelconque appartenant à un groupe d'états finals caractérisé par l'intervalle $\delta\beta_f$ autour de la valeur β_f.

Nous nous intéresserons ici à la probabilité de trouver le système dans un état final $|\alpha\rangle$ quelconque : on ne précise ni E ni β. Il faut donc intégrer par rapport à β l'expression (C-36) du Chapitre XIII, qui donne la densité de probabilité [l'intégration sur l'énergie est déjà faite dans (C-36)] ; on introduit ainsi la constante :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int \mathrm{d}\beta \quad |\langle\beta, E = E_i|W|\varphi_i\rangle|^2 \quad \rho(\beta, E = E_i) \tag{9}$$

La probabilité cherchée est alors égale à Γt ; elle représente d'ailleurs, dans le cadre des hypothèses du § a, la probabilité pour que le système ait quitté à l'instant t l'état $|\varphi_i\rangle$. Si l'on appelle $\mathscr{P}_{ii}(t)$ la probabilité pour que le système soit encore à l'instant t dans cet état, il vient :

$$\mathscr{P}_{ii}(t) = 1 - \Gamma t \tag{10}$$

Pour la discussion des paragraphes qui suivent, il importe de bien rappeler les conditions de validité de (10) :

(i) La formule (10) résulte d'une théorie des perturbations au premier ordre qui n'est valable que si $\mathscr{P}_{ii}(t)$ est très peu différent de sa valeur initiale $\mathscr{P}_{ii}(0) = 1$. On doit donc avoir :

$$t \ll \frac{1}{\Gamma} \tag{11}$$

(ii) D'autre part, (10) n'est valable que pour des temps t suffisamment longs.

Pour préciser cette dernière condition, et voir en particulier si elle n'est pas incompatible avec (11), repartons de l'expression (C-31) du Chapitre XIII (β et E n'étant plus assujettis à varier seulement dans les intervalles $\delta\beta_f$ et δE_f). A la différence de ce qui est fait dans le Chapitre XIII, intégrons la densité de probabilité qui figure dans (C-31), d'abord sur β, puis sur E ; il apparaît ainsi l'intégrale :

$$\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}E\, F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) K(E) \tag{12}$$

où $K(E)$, qui résulte de la première intégration sur β, est donné par :

$$K(E) = \int \mathrm{d}\beta\, |\langle\beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2\, \rho(\beta, E) \tag{13}$$

Dans (12), $F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right)$ est la fonction de diffraction définie par la formule (C-7) du Chapitre XIII, centrée en $E = E_i$ et de largeur $4\pi\hbar/t$.

Soit $\hbar\Delta$ la "largeur" de $K(E)$: $\hbar\Delta$ représente l'ordre de grandeur des variations que doit subir E pour que $K(E)$ change de façon appréciable (*cf.* Fig. 1). Dès que t est suffisamment grand pour que :

$$t \gg \frac{1}{\Delta} \tag{14}$$

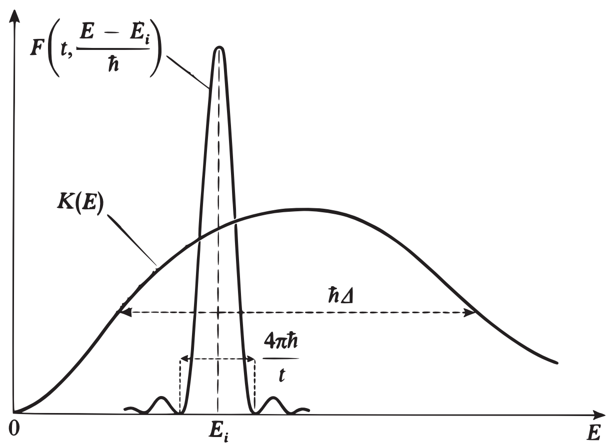


FIGURE 1 – *Variations avec E des fonctions $K(E)$ et $F(t, \frac{E-E_i}{\hbar})$; les "largeurs" respectives des deux courbes sont de l'ordre de $\hbar\Delta$ et $4\pi\hbar/t$. Pour t suffisamment grand, $F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right)$ se comporte comme une "fonction delta" vis-à-vis de $K(E)$.*

La fonction $F\left(t, \frac{E-E_i}{\hbar}\right)$ se comporte comme une "fonction delta" vis-à-vis de $K(E)$. En utilisant l'égalité (C-32) du Chapitre XIII, on peut alors écrire (12) sous la forme :

$$\frac{2\pi}{\hbar}t \int \mathrm{d}E\ \delta(E-E_i)\ K(E) = \frac{2\pi t}{\hbar}\ K(E=E_i) = \Gamma t \tag{15}$$

En effet, en comparant (9) et (13), on vérifie aisément que :

$$\frac{2\pi}{\hbar}\ K(E=E_i) = \Gamma \tag{16}$$

Nous retrouvons ainsi que la décroissance linéaire figurant dans (10) n'est valable que si t est suffisamment grand pour satisfaire (14).

Les conditions (11) et (14) ne sont évidemment compatibles que si :

$$\Delta \gg \Gamma \tag{17}$$

Nous avons ainsi donné une forme quantitative à la condition énoncée dans une note précédente (page 1330). Nous supposerons que l'inégalité (17) est vérifiée dans la suite de ce complément.

2-d. Equation intégrodifférentielle équivalente à l'équation de Schrödinger

Il est facile d'adapter les formules (B-11) du Chapitre XIII au cas que nous étudions ici.

L'état du système à l'instant t peut se développer sur la base $\{|\varphi_i\rangle, |\alpha\rangle\}$:

$$|\psi(t)\rangle = b_i(t)\,\mathrm{e}^{-iE_it/\hbar}|\varphi_i\rangle + \int \mathrm{d}\alpha\, b(\alpha,t)\,\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}|\alpha\rangle \tag{18}$$

Lorsqu'on porte le vecteur d'état (18) dans l'équation de Schrödinger et qu'on tient compte des hypothèses énoncées aux §§ 2-a et 2-b, on obtient, après un calcul en tous points analogue à celui du § B-1 du Chapitre XIII, les équations d'évolution suivantes :

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_i(t) = \displaystyle\int \mathrm{d}\alpha\ \mathrm{e}^{i(E_i - E)t/\hbar}\ \langle \varphi_i | W | \alpha \rangle\ b(\alpha, t) & (19) \\ i\hbar \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b(\alpha, t) = \ \mathrm{e}^{i(E - E_i)t/\hbar}\ \langle \alpha | W | \varphi_i \rangle\, b_i(t) & (20) \end{cases}$$

Le problème consiste à prévoir à partir de ces équations rigoureuses le comportement du système aux temps longs, compte tenu des conditions initiales :

$$\begin{cases} b_i(0) = 1 & (21a) \\ b(\alpha, 0) = 0 & (21b) \end{cases}$$

Les hypothèses simplificatrices que nous avons faites sur W entrainent que $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_i(t)$ ne dépend que de $b(\alpha, t)$, $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b(\alpha, t)$ que de $b_i(t)$. On peut par suite intégrer l'équation (20) compte tenu de la condition initiale (21b) ; en reportant la valeur ainsi obtenue pour $b(\alpha, t)$ dans (19), on obtient l'équation suivante qui décrit l'évolution de $b_i(t)$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int \mathrm{d}\alpha \int_0^t \mathrm{d}t'\ \mathrm{e}^{i(E_i - E)(t - t')/\hbar}\ |\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle|^2\, b_i(t') \tag{22}$$

En utilisant (4), et en effectuant l'intégration sur β, on obtient, compte tenu de (13) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}E \int_0^t \mathrm{d}t'\ K(E)\ \mathrm{e}^{i(E_i - E)(t - t')/\hbar}\ b_i(t') \tag{23}$$

Ainsi, il a été possible d'obtenir une équation où n'intervient que b_i. Il faut noter cependant que cette équation n'est plus une équation différentielle, mais une équation intégrodifférentielle : $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_i(t)$ dépend de toute "l'histoire du système" entre les instants 0 et t.

L'équation (23) est rigoureusement équivalente à l'équation de Schrödinger. On ne sait pas la résoudre exactement. Nous allons, dans les paragraphes qui suivent, décrire deux méthodes de résolution approchée de cette équation : l'une (§ 3) est équivalente à la théorie du premier ordre du Chapitre XIII ; l'autre (§ 4) permet d'étudier de manière plus satisfaisante le comportement du système aux temps longs.

3. Approximation des temps courts. Lien avec la théorie des perturbations au premier ordre

Si t n'est pas trop grand, c'est-à-dire si $b_i(t)$ n'est pas trop différent de sa valeur initiale $b_i(0) = 1$, au second membre de (23) on peut remplacer $b_i(t')$ par $b_i(0) = 1$. Ce second membre se réduit alors à une double intégrale sur E et t' :

$$-\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}E \int_0^t \mathrm{d}t'\, K(E)\, \mathrm{e}^{i(E_i - E)(t - t')/\hbar} \tag{24}$$

dont le calcul ne présente pas de difficulté. Nous allons expliciter ce calcul, car il permet d'introduire deux constantes [dont l'une n'est autre que Γ définie en (9)] qui jouent un rôle important dans la méthode plus élaborée décrite au § 4.

Commençons, dans (24), par effectuer l'intégrale sur t'. D'après la relation (47) de l'Appendice II, la limite de cette intégrale lorsque $t \to \infty$ est la transformée de Fourier de la fonction saut de Heaviside ; de façon plus précise :

$$\underset{t \to \infty}{\text{Lim}} \int_0^t \mathrm{e}^{i(E_i - E)\tau/\hbar} \, \mathrm{d}\tau = \hbar \left[\pi\delta(E_i - E) + i\mathcal{P}\left(\frac{1}{E_i - E}\right) \right] \tag{25}$$

(on a posé $t - t' = \tau$).

En fait, il n'est pas nécessaire de faire tendre t vers l'infini pour pouvoir utiliser (25) dans le calcul de (24). Il suffit que $\hbar/t$ soit très petit devant la “largeur” $\hbar\Delta$ de $K(E)$, c'est-à-dire que t soit très supérieur à $1/\Delta$. On retrouve ainsi la condition de validité (14). Si cette condition est remplie, on peut alors, grâce à (25), écrire (24) sous la forme :

$$-\frac{\pi}{\hbar} K(E = E_i) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} \, \mathrm{d}E \tag{26}$$

Le premier terme de (26) n'est autre d'après (16) que $-\Gamma/2$. Nous poserons :

$$\delta E = \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} \mathrm{d}E \tag{27}$$

La double intégrale (24) est finalement égale à :

$$-\frac{\Gamma}{2} - i\frac{\delta E}{\hbar} \tag{28}$$

Lorsqu'on remplace $b_i(t')$ par $b_i(0) = 1$ dans (23), cette équation devient donc [dès que (14) est satisfaite] :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} b_i(t) = -\frac{\Gamma}{2} - i\frac{\delta E}{\hbar} \tag{29}$$

La solution de (29), compte tenu de la condition initiale (21a), est très simple :

$$b_i(t) = 1 - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\delta E}{\hbar} \right) t \tag{30}$$

Ce résultat n'est évidemment valable que si $|b_i(t)|$ est très peu différent de 1, c'est-à-dire si :

$$t \ll \frac{1}{\Gamma} \quad , \quad t \ll \frac{\hbar}{\delta E} \tag{31}$$

On retrouve ainsi l'autre condition de validité (11) du traitement de perturbation au premier ordre.

A partir de (30), on calcule aisément la probabilité $\mathscr{P}_{ii}(t) = |b_i(t)|^2$ pour que le système soit encore dans l'état $|\varphi_i\rangle$ à l'instant t. Si l'on néglige les termes en Γ^2 et δE^2, il vient :

$$\mathscr{P}_{ii}(t) = 1 - \Gamma t \tag{32}$$

Tous les résultats obtenus au Chapitre XIII peuvent donc se déduire de l'équation (23) lorsqu'on remplace $b_i(t')$ par $b_i(0)$. Cette équation nous a en outre permis d'introduire le paramètre δE dont la signification physique sera discutée plus loin [notons que δE n'apparaît pas dans le traitement du Chapitre XIII car on ne s'intéressait alors qu'au calcul de la probabilité $|b_i(t)|^2$, et non à celui de l'amplitude de probabilité $b_i(t)$].

4. Une autre méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger

Une meilleure approximation consiste à remplacer dans (23) $b_i(t')$ par $b_i(t)$ [plutôt que par $b_i(0)$]. Pour le voir, commençons par effectuer l'intégrale sur E qui figure au second membre de l'équation rigoureuse (23). On obtient ainsi une fonction de E_i et de $t - t'$:

$$g(E_i, t - t') = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}E\, K(E)\, \mathrm{e}^{i(E_i - E)(t-t')/\hbar} \tag{33}$$

dont il est facile de voir qu'elle n'est différente de zéro que si $t - t'$ est très petit. En effet, on prend dans (33) l'intégrale sur E du produit de $K(E)$, qui varie lentement avec E (*cf.* Fig. 1), par une exponentielle dont la période par rapport à la variable E est $2\pi\hbar/(t - t')$. Si l'on prend des valeurs de t et t' telles que cette période soit très petite devant la largeur $\hbar\Delta$ de $K(E)$, le produit de ces deux fonctions effectue de nombreuses oscillations lorsqu'on fait varier E, et son intégrale sur E est négligeable. Par suite, le module de $g(E_i, t - t')$ est maximal pour $t - t' \simeq 0$, et devient négligeable dès que $t - t' \gg 1/\Delta$. Cette propriété entraîne que, quel que soit t, les seules valeurs de $b_i(t')$ qui interviennent de façon importante dans le second membre de (23) sont celles qui correspondent à t' très voisin de t (plus précisément : $t - t' \lesssim 1/\Delta$) ; en effet, une fois l'intégration sur E effectuée, ce second membre s'écrit :

$$\int_0^t g(E_i, t - t')\, b_i(t')\, \mathrm{d}t' \tag{34}$$

et l'on voit que la présence de $g(E_i, t - t')$ annule pratiquement la contribution de $b_i(t')$ dès que $t - t' \gg 1/\Delta$.

Ainsi, la dérivée $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} b_i(t)$ n'a qu'une mémoire très courte des valeurs antérieures de $b_i(t)$ entre 0 et t ; elle ne dépend en réalité que des valeurs de b_i aux instants immédiatement antérieurs à t, et *ceci quel que soit* t. Cette propriété permet de transformer l'équation intégrodifférentielle (23) en une équation différentielle. En effet, si $b_i(t)$ varie peu sur un intervalle de temps de l'ordre de $1/\Delta$, on commet une faible erreur en remplaçant dans (34) $b_i(t')$ par $b_i(t)$, ce qui donne pour (34) :

$$b_i(t) \int_0^t g(E_i, t - t')\mathrm{d}t' = -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\delta E}{\hbar}\right) b_i(t) \tag{35}$$

[pour écrire le second membre de (35), on a utilisé le fait que l'intégrale sur t' de $g(E_i, t - t')$ n'est autre, d'après (33), que la double intégrale (24) évaluée au § 3 précédent].

Or, d'après les résultats du § 3 (nous le vérifierons également plus loin), l'échelle de temps caractéristique de l'évolution de $b_i(t)$ est de l'ordre de $1/\Gamma$ ou $\hbar/\delta E$. Les conditions de validité de (35) sont donc :

$$\Gamma \ll \Delta \quad , \quad \frac{\delta E}{\hbar} \ll \Delta \tag{36}$$

que nous avons déjà supposé remplie [*cf.* (17)].

L'équation (23) peut donc s'écrire à une bonne approximation, et ceci quel que soit t :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, b_i(t) = -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\delta E}{\hbar}\right) b_i(t) \tag{37}$$

dont la solution, compte tenu de (21a), est évidente :

$$b_i(t) = \mathrm{e}^{-\Gamma t/2}\mathrm{e}^{-i\delta E t/h} \tag{38}$$

On vérifie aisément que le développement limité de (38) redonne (30) au premier ordre en Γ et δE.

Remarque:

Aucune limite supérieure n'est ainsi imposée à la valeur du temps t. Par contre, l'intégrale $\int_0^t g(E_i, t-t')\mathrm{d}t'$ qui figure dans (35) ne prend la valeur $-(\Gamma/2 + i\delta E/\hbar)$ que si $t \gg 1/\Delta$, comme nous l'avons vu au § 3 précédent. Aux temps très courts, la théorie présentée ici souffre des mêmes limitations que la théorie des perturbations ; par contre, elle a le grand avantage d'être valable aux temps longs.

Si l'on reporte maintenant, dans l'équation (20), l'expression (38) de $b_i(t)$, on obtient une équation très simple permettant de déterminer l'amplitude de probabilité $b(\alpha, t)$ associé à l'état $|\alpha\rangle$:

$$b(\alpha, t) = \frac{1}{i\hbar}\,\langle\alpha|W|\varphi_i\rangle \int_0^t \mathrm{e}^{-\Gamma t'/2}\,\mathrm{e}^{i(E-E_i-\delta E)t'/\hbar}\mathrm{d}t' \tag{39}$$

c'est-à-dire encore :

$$b(\alpha, t) = \frac{\langle\alpha|W|\varphi_i\rangle}{\hbar}\;\frac{1-\mathrm{e}^{-\Gamma t/2}\,\mathrm{e}^{i(E-E_i-\delta E)t/\hbar}}{\frac{1}{\hbar}(E-E_i-\delta E)+i\frac{\Gamma}{2}} \tag{40}$$

Les équations (38) et (40) décrivent respectivement comment l'état initial se désintègre et comment les états finals $|\alpha\rangle$ "se remplissent". Etudions maintenant plus en détail le contenu physique de ces deux équations.

5. Discussion physique

5-a. Durée de vie de l'état discret

D'après (38), on a :

$$\mathscr{P}_{ii}(t) = |b_i(t)|^2 = \mathrm{e}^{-\Gamma t} \tag{41}$$

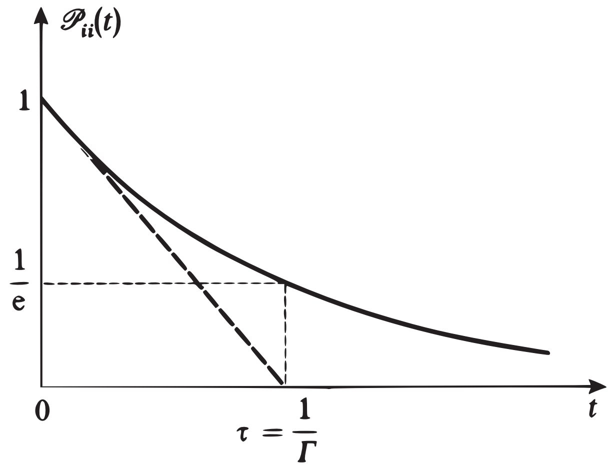


FIGURE 2 – *Variations avec le temps de la probabilité de trouver à l'instant t le système dans l'état discret $|\varphi_i\rangle$. On obtient une décroissance exponentielle en $e^{-t/\tau}$ dont la règle d'or de Fermi donne la tangente à l'origine (cette tangente est tracée en traits tiretés).*

$\mathscr{P}_{ii}(t)$ décroît donc de façon *irréversible à* partir de $\mathscr{P}_{ii}(0) = 1$, et tend vers zéro quand $t \to \infty$ (Fig. 2). On dit que l'état discret initial a une *durée de vie finie* τ ; τ est la constante de temps de l'exponentielle de la Figure 2 :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \tag{42}$$

Ce comportement irréversible contraste fortement avec les oscillations (formule de Rabi) du système entre deux états discrets lorsqu'il est soumis à une perturbation résonnante couplant ces deux états.

5-b. Déplacement de l'état discret dû au couplage avec le continuum

Si l'on passe de $b_i(t)$ à $c_i(t)$ [*cf.* formule (B-8) du Chapitre XIII], on obtient à partir de (38) :

$$c_i(t) = e^{-\Gamma t/2}\, e^{-i(E_i+\delta E)t/\hbar} \tag{43}$$

Rappelons qu'en l'absence du couplage W, on aurait eu :

$$c_i(t) = e^{-iE_it/\hbar} \tag{44}$$

En plus de la décroissance exponentielle en $e^{-\Gamma t/2}$, le couplage avec le continuum est donc responsable d'un déplacement de l'énergie de l'état discret, qui passe de E_i à $E_i + \delta E$. Ainsi se trouve interprétée la grandeur δE introduite au § 3.

Analysons de plus près l'expression (27) de δE. Portons la définition (13) de $K(E)$ dans (27). Il vient :

$$\delta E = \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}E}{E_i - E} \int \mathrm{d}\beta \, \rho(\beta, E) \; |\langle \beta, E|W|\varphi_i\rangle|^2 \tag{45}$$

soit encore, si l'on utilise (4) et que l'on remplace $\langle \beta, E|$ par $\langle \alpha|$:

$$\delta E = \mathcal{P} \int \mathrm{d}\alpha \frac{|\langle \alpha|W|\varphi_i\rangle|^2}{E_i - E} \tag{46}$$

La contribution à cette intégrale d'un état particulier $|\alpha\rangle$ du continuum, pour lequel $E \neq E_i$, est :

$$\frac{|\langle \alpha|W|\varphi_i\rangle|^2}{E_i - E} \tag{47}$$

On reconnaît en (47) une expression familière en théorie des perturbations stationnaires [*cf.* formule (B-14) du Chapitre XI] : la relation (47) donne le déplacement énergétique de l'état $|\varphi_i\rangle$, au second ordre en W, dû au couplage avec l'état $|\alpha\rangle$. L'écart δE n'est autre que la somme de ces déplacements liés aux divers états $|\alpha\rangle$ du continuum. On pourrait penser qu'une difficulté apparaît lorsqu'on envisage les états $|\alpha\rangle$ pour lesquels $E = E_i$. En fait, la présence dans (46) de la partie principale $\mathcal{P}$ implique que la contribution des états $|\alpha\rangle$ situés immédiatement au-dessus de $|\varphi_i\rangle$ compense celle des états situés immédiatement au-dessous.

En résumé :

(i) Le couplage de $|\varphi_i\rangle$ avec les états $|\alpha\rangle$ de même énergie est responsable de la durée de vie finie de $|\varphi_i\rangle$ [c'est en effet dans l'expression de Γ qu'intervient la fonction $\delta(E_i - E)$ de la formule (25)].

(ii) Le couplage de $|\varphi_i\rangle$ avec les états $|\alpha\rangle$ d'énergie différente est responsable d'un déplacement énergétique de l'état $|\varphi_i\rangle$. Ce déplacement peut se calculer à partir de la théorie des perturbations stationnaires (ce qui n'était pas évident a priori).

Remarque:

Dans le cas particulier de l'émission spontanée d'un photon par un atome, δE représente le déplacement du niveau atomique étudié dû au couplage avec le continuum d'états finals (atome dans un autre état discret en présence d'un photon). La différence entre les déplacements δE relatifs aux états $2s_{1/2}$ et $2p_{1/2}$ de l'atome d'hydrogène n'est autre que le "déplacement de Lamb" [*cf.* Complément $\mathrm{K_V}$, § 3-d-δ et Chapitre XII, § C-3-b remarque (iv)].

5-c. Distribution en énergie des états finals atteints après la désintégration de l'état discret

Une fois que l'état discret s'est désintégré, c'est-à-dire lorsque $t \gg 1/\Gamma$, l'état final du système appartient au continuum d'états $|\alpha\rangle$; il est intéressant d'étudier la distribution en énergie des états finals possibles. Par exemple, dans le cas particulier

de l'émission spontanée d'un photon par un atome, cette distribution en énergie est celle du photon émis lors de la retombée de l'atome du niveau excité vers un niveau inférieur (largeur naturelle des raies spectrales).

Lorsque $t \gg 1/\Gamma$, l'exponentielle qui figure au numérateur de (40) est pratiquement nulle. On a alors :

$$|b(\alpha, t)|^2 \underset{t \gg 1/\Gamma}{\sim} |\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle|^2 \frac{1}{(E - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4} \tag{48}$$

$|b(\alpha, t)|^2$ représente en fait une densité de probabilité. La probabilité de trouver le système, après la désintégration, dans un groupe d'états finals caractérisé par les intervalles $\mathrm{d}\beta_f$ et $\mathrm{d}E_f$ autour de β_f et E_f se calcule immédiatement à partir de (48) :

$$\mathrm{d}\mathscr{P}(\beta_f, E_f, t) = |\langle \beta_f, E_f | W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f) \frac{1}{(E_f - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4} \, \mathrm{d}\beta_f \, \mathrm{d}E_f \tag{49}$$

Examinons la dépendance en E_f de la densité de probabilité :

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{P}(\beta_f, E_f, t)}{\mathrm{d}\beta_f \, \mathrm{d}E_f}$$

Comme $|\langle \beta_f, E_f | W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f)$ reste pratiquement constant lorsque E_f varie

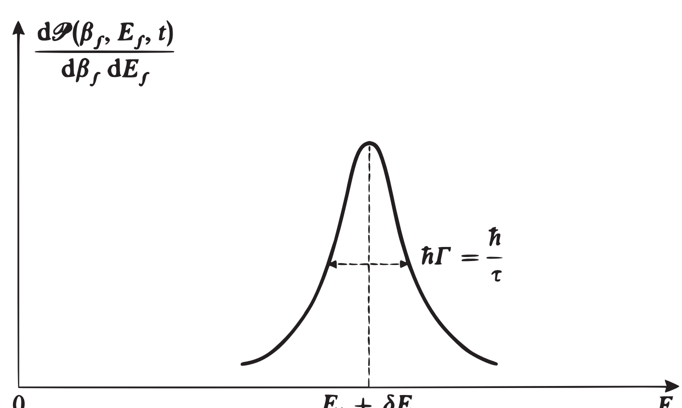


FIGURE 3 – *Allure de la distribution en énergie des états finals atteints par le système après la désintégration de l'état discret. On obtient une distribution lorentzienne centrée en $E_i + \delta E$ (énergie de l'état discret corrigée du déplacement δE dû au couplage avec le continuum) d'autant plus large que la durée de vie τ de l'état discret est plus courte (relation d'incertitude temps-énergie).*

sur un intervalle de l'ordre de $\hbar\Gamma$, les variations avec E_f de la densité de probabilité sont essentiellement déterminées par la fonction :

$$\frac{1}{(E_f - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4} \tag{50}$$

et ont par suite l'allure représentée sur la Figure 3. La distribution en énergie des états finals atteint un maximum lorsque $E_f = E_i + \delta E$, c'est-à-dire lorsque l'énergie de l'état final est égale à celle de l'état initial $|\varphi_i\rangle$, corrigée du déplacement δE. La forme de la distribution est celle d'une courbe de Lorentz de largeur $\hbar\Gamma$; $\hbar\Gamma$ est appelée “largeur naturelle” du niveau $|\varphi_i\rangle$. Il apparaît donc une dispersion en énergie des états finals atteints, d'autant plus grande que $\hbar\Gamma$ est plus grande, c'est-à-dire que la durée de vie $\tau = 1/\Gamma$ du niveau discret est plus courte ; de façon plus précise :

$$\Delta E_f = \hbar\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \tag{51}$$

Notons ici encore l'analogie entre (51) et la relation d'incertitude temps- énergie : en présence du couplage W, l'état $|\varphi_i\rangle$ ne peut être observé que pendant un temps fini, de l'ordre de sa durée de vie τ ; lorsqu'on cherche à déterminer son énergie en mesurant celle de l'état final du système, l'incertitude ΔE sur le résultat ne peut pas être très inférieure à $\hbar/\tau$.

Références :

Article original : Weisskopf et Wigner (2.33).

Complément E_{XIII}

Perturbation aléatoire dépendant du temps, relaxation

1 Evolution de l'opérateur densité 1406
1-a Hamiltonien de couplage, temps de corrélation 1407
1-b Evolution d'un système unique 1408
1-c Evolution de l'ensemble des systèmes 1411
1-d Equations générales de la relaxation 1412
2 Relaxation d'un ensemble de spins 1/2 1414
2-a Caractérisation des opérateurs, isotropie de la perturbation 1414
2-b Relaxation longitudinale 1416
2-c Relaxation transversale 1420
3 Conclusion 1424

Nous reprenons dans ce complément le problème étudié au § D du Chapitre XIII, mais de façon plus précise et plus générale. Nous étudions un ensemble de systèmes quantiques individuels qui sont soumis à une perturbation externe aléatoire (et non pas un système unique). Cette situation se produit souvent dans les expériences de résonance magnétique où l'on mesure l'aimantation totale d'un ensemble de spins portant chacun un petit moment magnétique, par exemple les spins nucléaires des atomes constituant un gaz. Lors du mouvement des atomes, ils peuvent subir des collisions avec des impuretés, soit dans le volume du gaz, soit sur les parois du récipient qui les contient. Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre XIII, si ces impuretés portent un moment magnétique, elles peuvent modifier pendant la collision la direction du spin nucléaire avec lequel elles interagissent. La perturbation correspondante dure un temps très court (le temps de collision), et possède un caractère aléatoire puisque le moment magnétique de l'impureté a une direction quelconque. A chaque instant, l'ensemble des spins des atomes est donc soumis à une somme de perturbations aléatoires qui changent rapidement de valeur (et de signe), ce qui revient à dire qu'elles possèdent un temps de corrélation très court. Un autre exemple classique de perturbation aléatoire est donné par une expérience où un ensemble d'atomes est illuminé par le champ électromagnétique issu d'une source lumineuse. Plusieurs raisons font que l'interaction des atomes avec ce champ électromagnétique est souvent aléatoire. La première raison est que beaucoup de sources lumineuses produisent des champs contenant de rapides fluctuations de fréquence et de phase, ce qui veut dire que le champ lui-même doit être caractérisé de façon stochastique avec un temps de cohérence court. De plus, même si la source lumineuse est un laser presque parfaitement monochromatique, le mouvement désordonné des atomes et l'effet Doppler qui s'ensuit font que, dans leur référentiel propre, ils sont couplés à un champ de fréquence aléatoire. Si l'on désire étudier la propagation d'un faisceau lumineux dans le gaz, on est donc également confronté à l'étude d'un très grand nombre d'atomes individuels qui sont soumis, chacun, à une perturbation différente et aléatoire. Il existe un grand nombre d'autres exemples de situation semblables où interviennent des perturbations très rapidement fluctuantes.

Le but de ce complément est donc de montrer comment l'effet d'une telle perturbation sur un ensemble de systèmes individuels peut être traité en mécanique quantique. Nous verrons, dans un cadre plus général que celui du § D du Chapitre XIII, que l'effet du couplage avec la perturbation aléatoire est de produire dans le système total un phénomène appellé "relaxation", très différent de l'évolution en l'absence de cet élément aléatoire. En effet, nous avons vu que le couplage avec une perturbation constante ou parfaitement sinusoïdale produit des oscillations dans le système physique, qui correspondent aux fréquences de Bohr en présence d'interaction. Nous montrerons dans ce complément que, à l'opposé, une relaxation introduit des évolutions exponentielles avec des exposants réels, donc des évolutions irréversibles. Il peut par exemple s'agir d'un processus de relaxation du système vers l'équilibre thermique, très différent d'une oscillation.

Au § 1, nous étudierons l'évolution de l'opérateur densité caractérisant l'ensemble des systèmes, et arriverons à une équation générale de relaxation qui s'applique dans tous les cas où les temps de corrélation sont très courts. Au § 2 nous appliquerons cette équation générale à un cas particulier important, celui d'un ensemble de spins 1/2 couplés à des perturbations qui sont statistiquement isotropes ; ceci nous permettra de dégager les notions importante de "relaxation longitudinale" et de "relaxation transversale", qui jouent un rôle central dans bien des expériences de résonance magnétique.

1. Evolution de l'opérateur densité

Nous considérons donc un ensemble de N systèmes quantiques individuels repérés par un indice $q = 1, 2, ..., N$. Chacun d'entre eux est décrit par un opérateur densité (Compléments E_{III} et E_{IV}) que nous notons $\rho_q(t)$. L'opérateur densité $\rho_N(t)$ qui permet de décrire statistiquement l'ensemble des N systèmes est :

$$\rho_N(t) = \frac{1}{N}\sum_{q=1}^{N}\rho_q(t) \tag{1}$$

Chacun des systèmes individuels évolue sous l'effet d'un opérateur $H_q(t)$ qui est la somme de deux hamiltoniens :

$$H_q(t) = H_0 + W_q(t) \tag{2}$$

Le premier, H_0, est l'hamiltonien commun à tous les systèmes individuels, correspondant par exemple au couplage de leurs spins avec un champ magnétique extérieur statique ; nous supposons cet hamiltonien indépendant du temps. Le second, $W_q(t)$, est l'hamiltonien de couplage avec la perturbation aléatoire ; il dépend, non seulement du temps, mais également de l'indice q du système individuel.

Nous notons $|\varphi_i\rangle$ les vecteurs propres de H_0 :

$$H_0|\varphi_n\rangle = e_n|\varphi_n\rangle \tag{3}$$

d'énergies :

$$e_n = \hbar\omega_n \tag{4}$$

Les éléments de matrice du couplage dans cette base sont :

$$W_{nk}^{(q)}(t) = \langle\varphi_n|W_q(t)|\varphi_k\rangle \tag{5}$$

1-a. Hamiltonien de couplage, temps de corrélation

Considérons l'ensemble des N fonctions $W_{nk}^{(q)}(t)$ pour n et k donnés ; lorsque q varie, on obtient N réalisations différentes d'un même élément de matrice. Par tirage au sort [1] sur la valeur de q, on introduit donc une fonction aléatoire du temps $W_{nk}(t)$. Lorsque n et k varient, si P est la dimension de l'espace des états, ce sont P^2 fonctions aléatoires qui sont ainsi définies. Ces P^2 fonctions aléatoires peuvent être considérées comme les éléments de matrice d'un opérateur $W(t)$ qui est également une fonction aléatoire du temps ; en d'autres termes, $W(t)$ est l'opérateur obtenu par tirage au sort sur q des N opérateurs $W_q(t)$. Les propriétés statistiques de corrélation de cet opérateur aléatoire (ou de ses éléments de matrice) jouent un rôle essentiel dans ce qui suit.

L'ensemble des N systèmes peut être considéré comme un ensemble de réalisations du même système individuel, constituant ce que l'on appelle en mécanique statistique un "ensemble de Gibbs" ; il est alors équivalent de prendre une moyenne à un instant donné sur cet ensemble, ou une moyenne sur un seul système prise à un grand nombre d'instants très différents (hypothèse ergodique). Nous noterons cette moyenne par une barre superposée à la lettre W.

En premier lieu, nous supposons que la valeur moyenne de la perturbation est nulle :

$$\overline{W}(t) = 0 \qquad \text{soit :} \quad \overline{W}_{nk}(t) = \overline{W}_{kn} = 0 \;\; \text{pour tout } k,\, n \tag{6}$$

Cette hypothèse n'est pas restrictive car, si la valeur moyenne de $\overline{W}(t)$ était un opérateur constant h quelconque, il suffirait de redéfinir H_0 en lui ajoutant h pour ramener la valeur moyenne de la perturbation à zéro. Comme $W_{kn}(t)$ et $W_{nk}(t)$ sont complexes conjugués, leur produit est toujours un nombre positif, dont la valeur moyenne n'est a priori pas nulle. L'amplitude de la perturbation est alors définie par la valeur moyenne des produits :

$$\overline{W_{kn}(t)\, W_{nk}(t)} = C_{nk}^{0} \tag{7}$$

Comme nous supposons la fonction aléatoire stationnaire, cet écart quadratique est indépendant du temps. De façon plus générale, on peut définir une série de coefficients de corrélation croisés indépendants du temps :

$$\overline{W_{lp}(t)\, W_{nk}(t)} = C_{nk,lp}^{0} \tag{8}$$

Une fonction aléatoire du temps ne se caractérise pas uniquement par une valeur moyenne à un instant donné. Comme dans le § D du Chapitre XIII, nous introduisons les fonctions de corrélation à deux temps t et $t + \tau$:

$$\overline{W_{kn}(t+\tau)\, W_{nk}(t)} = C_{nk}(\tau) \tag{9}$$

Comme par hypothèse les fonctions aléatoires sont stationnaires, la fonction C_{nk} dépend uniquement de la différence τ des temps, et pas du temps t lui-même, de sorte que :

$$\overline{W_{kn}(\tau)\, W_{nk}(0)} = C_{nk}(\tau) \tag{10}$$

1. Nous supposons que le nombre N est très grand. Par exemple, un millimètre cube de gaz à température et pression standards contient environ 10^{16} atomes.

Par définition, la fonction $C_{nk}(\tau)$ part d'une valeur positive pour $\tau = 0$. Au fur et à mesure que le délai τ croît, la corrélation entre $W_{kn}(\tau)$ et $W_{nk}(0)$ tend à s'estomper, ce qui veut dire que la fonction $C_{nk}(\tau)$ tend vers zéro. Le temps caractéristique de cette décroissance est appelé "temps de corrélation" et noté τ_c ; ainsi :

$$\overline{W_{kn}(t+\tau)\,W_{nk}(t)} \to 0 \qquad \text{si} \qquad \tau \gg \tau_c \tag{11}$$

Si par exemple la perturbation est induite par la collision entre un atome et une impureté, il est clair qu'elle perd toute mémoire de sa valeur entre une collision et la suivante, ou même au delà du temps que dure la collision. Comme il arrive souvent que les temps de collision soient très courts, nombreuses sont les situations où τ_c est très petit. Cette analyse se généralise aux coefficients de corrélation croisés du type de celui écrit en (8).

On utilise souvent un modèle où $C_{nk}(\tau)$ est une exponentielle décroissante du retard τ :

$$\overline{W_{kn}(t+\tau)\,W_{nk}(t)} = C_{nk}^{0}\ \mathrm{e}^{-\tau/\tau_c} \tag{12}$$

Pour simplifier la notation, nous avons pris en compte un seul temps de corrélation τ_c, indépendant de k et n ; on pourrait aisément généraliser par l'introduction de plusieurs temps de corrélation. De même, on pourrait écrire des relations semblables aux précédentes pour les valeurs moyennes croisées entre deux éléments de matrice comme en (8). Ceci introduirait toute une série de temps de corrélation dépendant de nombreux indices. Dans l'exemple ci-dessus d'une collision, tous ces temps sont cependant de l'ordre de grandeur d'un même temps, celui très court que dure une collision ; une approximation raisonnable est de supposer qu'ils sont tous comparables, et de noter τ_c le plus long d'entre eux.

1-b. Evolution d'un système unique

Nous étudions maintenant l'évolution d'un système quantique unique (la valeur de q est donnée). Dans ce but, nous allons utiliser le point de vue d'interaction (exercice 15 du Complément L_{III}), que nous commençons par rappeler ici.

α. *Point de vue d'interaction*

L'évolution de chaque opérateur densité $\rho_q(t)$ obéit à l'équation habituelle de von Neumann, avec un commutateur au second membre :

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_q(t) = [H_0 + W_q(t)\,,\rho_q(t)] \tag{13}$$

Dans ce second membre, le terme qui contient H_0 peut conduire à une évolution rapide. Nous supposons que le terme en $W_q(t)$ est plus petit que le précédent, de sorte qu'il ne peut conduire qu'à une évolution plus lente ; nous allons donc le traiter par une approximation.

(i) Dans un premier temps, supposons que l'hamiltonien de couplage $W_q(t)$ soit nul. L'évolution de $\rho_q(t)$ n'est alors due qu'à H_0 ; il est commode de l'exprimer en fonction de l'opérateur d'évolution $U_0(t, t_i)$ entre les instants t_i et t (Complément F_{III}) associé à l'hamiltonien non perturbé H_0 :

$$U_0(t, t_i) = \mathrm{e}^{-iH_0(t-t_i)/\hbar} \tag{14}$$

Cet opérateur est unitaire :

$$U_0^\dagger(t,t_i)\,U_0(t,t_i) = 1 \qquad \text{pour tout } t_i \text{ et tout } t \tag{15}$$

Lorsque $W_q(t)$ est nul, on a simplement :

$$\rho_q(t) = U_0(t,t_i)\ \rho_q(t_i)\ U_0^\dagger(t,t_i) \tag{16}$$

En effet, si l'on dérive cette relation par rapport au temps t, la dérivation de $U_0(t,t_i)$ introduit un terme $-iH_0\rho_q(t)/\hbar$; celle de $U_0^\dagger(t,t_i)$ introduit un terme $+i\rho_q(t)\,H_0/\hbar$. L'ensemble des deux termes reconstruit bien le terme en H_0 du commutateur du second membre de (13), de sorte que cette l'équation est bien vérifiée. Quant à la condition initiale pour $t = t_i$, elle l'est également puisque l'opérateur unitaire $U_0(t,t_i)$ est alors l'opérateur unité.

Nous pouvons également utiliser $U_0(t,t_i)$ pour effectuer une transformation unitaire inverse sur $\rho_q(t)$ et définir l'opérateur densité modifié $\widetilde{\rho}_q(t)$ par :

$$\widetilde{\rho}_q(t) = U_0^\dagger(t,t_i)\,\rho_q(t)\,U_0(t,t_i) \tag{17}$$

Dans cette définition, reportons la relation (16) ; il apparaît deux fois la relation (15), à gauche et à droite de $\rho_q(t_i)$, de sorte que tous les opérateurs d'évolution disparaissent. Nous obtenons donc :

$$\widetilde{\rho}_q(t) = \rho_q(t_i) \tag{18}$$

qui montre que $\widetilde{\rho}_q(t)$ ne dépend pas du temps t tant que le couplage $W_q(t)$ reste nul.

(*ii*) Lorsque $W_q(t)$ n'est plus nul, il est toujours utile d'appliquer la transformation unitaire (17) à l'opérateur densité. On désigne généralement cette opération comme le "passage dans le point de vue d'interaction". Dans ce point de vue, l'évolution de l'opérateur densité $\widetilde{\rho}_q(t)$ est due uniquement à la présence de l'interaction $W_q(t)$. Compte tenu des hypothèses que nous avons faites, cette évolution est donc bien plus lente que celle de $\rho_q(t)$, qui évolue aussi sous l'influence de H_0. Cette propriété facilite considérablement l'utilisation d'approximations ; c'est donc ainsi que nous allons procéder.

Prenons alors la dérivée temporelle de (17), en commençant par dériver les deux opérateurs unitaires à gauche et à droite de $\rho_q(t)$, puis cet opérateur lui-même. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\widetilde{\rho}_q(t) &= -H_0\widetilde{\rho}_q(t) + \widetilde{\rho}_q(t)\,H_0 + U_0^\dagger(t,t_i)\ i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho_q(t)\ U_0(t,t_i) \\ &= -\left[H_0,\widetilde{\rho}_q(t)\right] + U_0^\dagger(t,t_i)\left[H_0 + W_q(t)\,,\rho_q(t)\right]U_0(t,t_i) \end{aligned} \tag{19}$$

Mais, quel que soit l'opérateur A, l'unitarité de U_0 permet de transformer un commutateur selon :

$$U_0^\dagger(t,t_i)\ \left[A,\rho_q(t)\right]\ U_0(t,t_i) = \left[U_0^\dagger(t,t_i)\,A\ U_0(t,t_i)\,,U_0^\dagger(t,t_i)\,\rho_q(t)\,U_0(t,t_i)\right] \tag{20}$$

(pour le vérifier, il suffit de développer les deux commutateurs et d'utiliser la relation $U_0 U_0^\dagger = 1$) ; le second membre contient alors $\widetilde{\rho}_q(t)$. Lorsque $A = H_0 + W_q(t)$, comme H_0 commute avec U_0, il vient :

$$\begin{aligned} U_0^\dagger(t,t_i)\left[H_0 + W_q(t), \rho_q(t)\right] U_0(t,t_i) \\ = \left[H_0, \widetilde{\rho}_q(t)\right] + \left[U_0^\dagger(t,t_i)\, W_q(t)\, U_0(t,t_i), \widetilde{\rho}_q(t)\right] \end{aligned} \tag{21}$$

où nous voyons apparaître le transformé unitaire $\widetilde{W}_q(t)$ de $W_q(t)$, obtenu par la même transformation unitaire que $\widetilde{\rho}_q(t)$ à partir de $\rho_q(t)$:

$$\widetilde{W}_q(t) = U_0^\dagger(t,t_i)\, W_q(t)\, U_0(t,t_i) \tag{22}$$

Lorsque nous reportons cette expression dans le membre de droite de (19), les commutateurs contenant H_0 dans les deux membres se compensent. Nous obtenons finalement la relation simple :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \widetilde{\rho}_q(t) = \left[\widetilde{W}_q(t), \widetilde{\rho}_q(t)\right] \tag{23}$$

Dans cette équation d'évolution n'apparaissent plus que des opérateurs dans le point de vue d'interaction. L'hamiltonien H_0 n'y est plus explicitement présent (mais il est contenu implicitement dans la transformation unitaire qui mène au point de vue d'interaction). On vérifie bien que l'évolution de $\widetilde{\rho}_q(t)$ est nulle en l'absence de perturbation.

β. Calcul approché de l'évolution

L'intégration sur le temps de l'équation (23) fournit :

$$\widetilde{\rho}_q(t) = \rho_q(t_i) + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_i}^{t} \mathrm{d}t' \; \left[\widetilde{W}_q(t'), \widetilde{\rho}_q(t')\right] \tag{24}$$

qui, reportée dans la même équation, conduit à :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \widetilde{\rho}_q(t) = \left[\widetilde{W}_q(t), \widetilde{\rho}_q(t_i)\right] + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_i}^{t} \mathrm{d}t' \; \left[\widetilde{W}_q(t), \left[\widetilde{W}_q(t'), \widetilde{\rho}_q(t')\right]\right] \tag{25}$$

Cette équation, qui contient maintenant un double commutateur, est exacte. Du fait de la présence de $\widetilde{\rho}_q(t')$ sous l'intégrale, c'est une équation intégro-différentielle pour $\widetilde{\rho}_q(t)$.

Il est cependant possible de faire une approximation qui la transforme en une simple équation différentielle. En effet, si l'effet de la perturbation W_q reste faible durant l'intervalle de temps allant de t_i à t, on peut obtenir une bonne approximation de l'évolution de $\widetilde{\rho}_q(t)$ dans cet intervalle en remplaçant $\widetilde{\rho}_q(t')$ par sa valeur pour un temps quelconque dans cet intervalle. Si l'on choisit le temps t_i, on obtient l'équation différentielle :

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \widetilde{\rho}_q(t) = \left[\widetilde{W}_q(t), \widetilde{\rho}_q(t_i)\right] + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_i}^{t} \mathrm{d}t' \; \left[\widetilde{W}_q(t), \left[\widetilde{W}_q(t'), \widetilde{\rho}_q(t_i)\right]\right] \tag{26}$$

Nous pouvons introduire explicitement le retard τ en effectuant le changement de variable d'intégration :

$$\tau = t - t' \tag{27}$$

et diviser les deux membres par $i\hbar$; nous obtenons alors :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\widetilde{\rho}_q(t) = \frac{1}{i\hbar}\left[\widetilde{W}_q(t), \widetilde{\rho}_q(t_i)\right] - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^{t-t_i}\mathrm{d}\tau\ \left[\widetilde{W}_q(t), \left[\widetilde{W}_q(t-\tau), \widetilde{\rho}_q(t_i)\right]\right] \tag{28}$$

1-c. Evolution de l'ensemble des systèmes

Pour obtenir l'équation d'évolution de l'opérateur densité $\rho_N(t)$ qui décrit l'ensemble des N systèmes, nous commençons par le transformer comme en (17) pour utiliser le point de vue d'interaction :

$$\widetilde{\rho}_N(t) = U_0^\dagger(t, t_i)\,\rho_N(t)\,U_0(t, t_i) \tag{29}$$

(il est aisé de revenir ensuite à l'opérateur densité initial par une transformation unitaire inverse). La définition (1) de $\widetilde{\rho}_N(t)$ indique que son évolution est obtenue en sommant la relation (28) sur l'indice q, et en la divisant par le nombre total de systèmes N ; en d'autres termes, nous devons prendre la valeur moyenne d'ensemble des deux membres de (28). Cette opération serait difficile à réaliser de façon complètement générale, sans faire aucune hypothèse sur les caractéristiques des fonctions aléatoires mises en jeu. Nous allons donc supposer que l'évolution de $\widetilde{\rho}_N(t)$ se fait avec des constantes de temps qui sont beaucoup plus longues que le temps de corrélation τ_c ; nous verrons plus bas (§ 1-d-β) ce que cela signifie en termes des paramètres qui définissent les interactions, et vérifierons ainsi la cohérence du calcul.

A chaque instant t nous pouvons alors associer un instant antérieur t_i choisi de façon que $t - t_i$ soit très grand devant le temps de corrélation τ_c, tout en restant petit devant le temps caractéristique d'évolution de l'opérateur densité en point de vue d'interaction. Nous allons alors faire usage des relations (9) et (11) qui caractérisent la perturbation aléatoire. Le premier commutateur qui se trouve au second membre de l'équation d'évolution (28) fait intervenir deux opérateurs à des temps différents, qui ne peuvent être corrélés : $\widetilde{\rho}_q(t_i)$ dépend en effet des valeurs de la perturbation $\widetilde{W}_q$ pour des temps antérieurs à t_i, alors que $\widetilde{W}_q(t)$ concerne un temps qui est supérieur à t_i par un temps grand devant τ_c. Par moyenne sur l'ensemble des valeurs de q, puisque nous avons supposé en (6) que les valeurs moyennes des éléments de matrice de la perturbation sont nulles, ce terme s'annule donc simplement. Quant à l'intégrale qui suit, elle contient la valeur moyenne sur q d'un produit $\widetilde{W}_q(t)\,\widetilde{W}_q(t-\tau)\,\widetilde{\rho}_q(t_i)$, dans cet ordre ou un autre ordre. Cette intégrale ne reçoit de contributions que des valeurs du retard τ qui sont de l'ordre du temps de corrélation τ_c ; si $\tau \gg \tau_c$, $\widetilde{W}_q(t)$ est indépendant à la fois de $\widetilde{W}_q(t-\tau)$ et $\widetilde{\rho}_q(t_i)$, ce qui introduit en facteur une valeur moyenne qui est nulle. Il en découle deux conséquences : d'une part, $\widetilde{\rho}_q(t_i)$ n'est pas corrélé aux deux termes en $\widetilde{W}_q$, de sorte que nous pouvons calculer sa moyenne séparément, et remplacer $\widetilde{\rho}_q(t_i)$ par $\widetilde{\rho}_N(t_i)$; d'autre part, nous pouvons remplacer par l'infini la borne supérieure $t - t_i$ de l'intégrale sans changer significativement sa valeur. Nous obtenons ainsi :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\widetilde{\rho}_N(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau \left[\overline{\widetilde{W}(t), [\widetilde{W}(t-\tau)}, \widetilde{\rho}_N(t_i)]\right] \tag{30}$$

où la barre au dessus des opérateurs indique comme plus haut une moyenne d'ensemble des opérateurs (cette moyenne ne concerne que la perturbation W, pas l'opérateur densité).

Enfin, une simplification supplémentaire se produit du fait que nous avons supposé $t - t_i$ petit devant les temps d'évolution de $\widetilde{\rho}_N(t)$. Nous pouvons donc, avec une bonne approximation, remplacer $\widetilde{\rho}_N(t_i)$ par $\widetilde{\rho}_N(t)$ au second membre de cette équation, ce qui nous conduit finalement à :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\widetilde{\rho}_N(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau\,\overline{\left[\widetilde{W}(t),[\widetilde{W}(t-\tau),\widetilde{\rho}_N(t)]\right]}} \tag{31}$$

Cette équation constitue l'équation de relaxation de l'opérateur densité en représentation d'interaction. Il suffit d'y insérer (29) pour obtenir l'équation correspondante en représentation habituelle.

1-d. Equations générales de la relaxation

Nous appliquons maintenant les résultats précédents au calcul de l'évolution des éléments de matrice de l'opérateur densité.

α. *Evolution des éléments de matrice de l'opérateur densité*

Nous pouvons expliciter la relation (31) dans la base des vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ de l'hamiltonien H_0, afin d'obtenir directement les équations d'évolution couplées des différents éléments de matrice de l'opérateur densité. Comme :

$$\langle\varphi_n|\,\widetilde{W}_q(\tau)\,|\varphi_k\rangle = \mathrm{e}^{i(\omega_n-\omega_k)(t-t_i)}\;\langle\varphi_n|\,W_q(\tau)\,|\varphi_k\rangle \tag{32}$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\;\langle\varphi_n|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_k\rangle = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau \\
\sum_{p,r}\Big\{&\mathrm{e}^{i(\omega_n-\omega_r)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_r-\omega_p)\tau}\,\overline{\langle\varphi_n|\,W(t)\,|\varphi_p\rangle\,\langle\varphi_p|\,W(t-\tau)\,|\varphi_r\rangle}\,\langle\varphi_r|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_k\rangle \\
&-\mathrm{e}^{i(\omega_n+\omega_r-\omega_p-\omega_k)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_k-\omega_r)\tau}\,\overline{\langle\varphi_n|\,W(t)\,|\varphi_p\rangle\,\langle\varphi_r|\,W(t-\tau)\,|\varphi_k\rangle}\;\langle\varphi_p|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_r\rangle \\
&-\mathrm{e}^{i(\omega_n+\omega_r-\omega_p-\omega_k)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_p-\omega_n)\tau}\,\overline{\langle\varphi_n|\,W(t-\tau)\,|\varphi_p\rangle\,\langle\varphi_r|\,W(t)\,|\varphi_k\rangle}\;\langle\varphi_p|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_r\rangle \\
&+\mathrm{e}^{i(\omega_p-\omega_k)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_r-\omega_p)\tau}\,\overline{\langle\varphi_p|\,W(t-\tau)\,|\varphi_r\rangle\,\langle\varphi_r|\,W(t)\,|\varphi_k\rangle}\,\langle\varphi_n|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_p\rangle\Big\}
\end{aligned} \tag{33}$$

Dans le second membre de cette relation, la stationnarité des fonctions aléatoires associées aux W, qu'indique la relation (9), permet d'ajouter un temps quelconque aux deux variables qu'ils contiennent ; on peut donc remplacer t par τ et $t-\tau$ par 0.

On peut revenir du point de vue d'interaction au point de vue habituel (point de vue du laboratoire) en explicitant la transformation unitaire (17), qui dans la base des $|\varphi_n\rangle$ conduit à :

$$\langle\varphi_n|\,\rho_N(t)\,|\varphi_k\rangle = \mathrm{e}^{i(\omega_k-\omega_n)(t-t_i)}\,\langle\varphi_k|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_n\rangle \tag{34}$$

Cette relation entraîne que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\varphi_n|\,\rho_N(t)\,|\varphi_k\rangle = i(\omega_k-\omega_n)\langle\varphi_n|\,\rho_N(t)\,|\varphi_k\rangle + \mathrm{e}^{i(\omega_k-\omega_n)(t-t_i)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\varphi_n|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|\varphi_k\rangle \tag{35}$$

Les équations générales de la relaxation sont alors :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\quad\langle\varphi_n|\,\rho_N(t)\,|\varphi_k\rangle &= i(\omega_k-\omega_n)\langle\varphi_n|\,\rho_N(t)\,|\varphi_k\rangle - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\sum_{p,r}\\
&\Big\{\mathrm{e}^{i(\omega_k-\omega_r)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_r-\omega_p)\tau}\,\overline{\langle\varphi_n|\,W(\tau)\,|\varphi_p\rangle\langle\varphi_p|\,W(0)\,|\varphi_r\rangle}\,\langle\varphi_r|\,\rho_N(t)\,|\varphi_k\rangle\\
&-\mathrm{e}^{i(\omega_r-\omega_p)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_k-\omega_r)\tau}\,\overline{\langle\varphi_n|\,W(\tau)\,|\varphi_p\rangle\langle\varphi_r|\,W(0)\,|\varphi_k\rangle}\,\langle\varphi_p|\,\rho_N(t)\,|\varphi_r\rangle\\
&-\mathrm{e}^{i(\omega_r-\omega_p)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_p-\omega_n)\tau}\,\overline{\langle\varphi_n|\,W(0)\,|\varphi_p\rangle\langle\varphi_r|\,W(\tau)\,|\varphi_k\rangle}\,\langle\varphi_p|\,\rho_N(t)\,|\varphi_r\rangle\\
&+\mathrm{e}^{i(\omega_p-\omega_n)(t-t_i)}\mathrm{e}^{i(\omega_r-\omega_p)\tau}\,\langle\varphi_n|\,\rho_N(t)\,|\varphi_p\rangle\,\overline{\langle\varphi_p|\,W(0)\,|\varphi_r\rangle\langle\varphi_r|\,W(\tau)\,|\varphi_k\rangle}\Big\}\end{aligned} \tag{36}$$

Si la dimension de l'espace des états est P, les relations précédentes (33) ou (36) fournissent P^2 équations différentielles qui donnent l'évolution temporelle des éléments de matrice de $\widetilde{\rho}_N(t)$ ou $\rho_N(t)$, qui sont couplés entre eux ; les coefficients de ces équations sont des intégrales sur le temps de fonctions de corrélation de la perturbation, qui sont en principe connues pour un problème physique donné.

β. Approximation de mémoire courte

Vérifions maintenant dans quelles conditions les calculs précédents sont cohérents, compte tenu des approximations qui ont été faites. La condition générale de validité est qu'il existe, pour chaque temps t, un temps antérieur t_i tel que l'intervalle $t-t_i$ satisfasse à deux conditions : il est à la fois très grand devant le temps de corrélation, et très petit devant le temps d'évolution en point de vue d'interaction.

Evaluons donc l'ordre de grandeur du temps d'évolution des éléments de matrice de $\rho_N(t)$ en utilisant une expression approchée du second membre de (33). Nous avons introduit en (7) le carré de l'écart quadratique moyen de la valeur absolue d'un élément de matrice $W_{nk}(t)$; appelons H^2 l'ordre de grandeur de ces écarts quadratiques moyens pour les diverses valeurs de n et k. Les coefficients qui multiplient $\widetilde{\rho}_N(t)$ dans (33) contiennent une intégrale sur $\mathrm{d}\tau$ qui, compte tenu de (12), introduit un facteur τ_c. Ces coefficients peuvent donc être remplacés, en première approximation, par le facteur :

$$-\frac{H^2\tau_c}{\hbar^2} \tag{37}$$

Avec cette approximation, le temps d'évolution prédit par (33) est donc de l'ordre de $\hbar^2/H^2\tau_c$, qui doit être grand devant τ_c pour que nos calculs soient cohérents. Ceci conduit à l'inégalité :

$$H^2(\tau_c)^2 \ll \hbar^2 \tag{38}$$

Nous obtenons ainsi la condition à laquelle nos calculs sont valables : le temps de corrélation (mémoire de la perturbation) doit être court devant le temps caractéristique $\hbar/H$ de son intensité. La perturbation change alors souvent de valeur (et

de signe) avant d'avoir eu le temps d'agir de façon significative. Cette condition de validité est souvent appelée “condition de rétrécissement par le mouvement”, pour une raison qui apparaîtra au § 2-c-δ.

Les relations (33) ou (36) constituent un système d'équations différentielles du premier ordre décrivant une relaxation exponentielle de ces populations vers une situation où toutes deviennent égales. Effectuer les calculs de façon générale à partir de ces équations ne présente pas de difficulté particulière, mais conduit à l'écriture d'équations qui sont lourdes, en particulier du fait du grand nombre d'indices à manipuler. Dans le cas général les populations $\langle\varphi_n|\,\rho_N\,(t)\,|\varphi_n\rangle$ ne sont pas seulement couplées entre elles, mais également aux éléments non diagonaux $\langle\varphi_n|\,\rho_N\,(t)\,|\varphi_k\rangle$ avec $n \neq k$. En fait, tous les éléments de matrice de l'opérateur densité peuvent a priori être couplés entre eux. Il faut alors recourir à des approximations supplémentaires pour sélectionner au sein des équations les termes qui jouent le rôle essentiel dans la détermination des propriétés de la relaxation.

C'est pourquoi nous nous limiterons dans ce complément à l'étude d'un cas particulier plus simple, qui cependant permet déjà de dégager un grand nombre d'idées physiques : l'étude de la relaxation d'un ensemble de spins 1/2 soumis à une relaxation isotrope.

2. Relaxation d'un ensemble de spins 1/2

Considérons un ensemble de spins 1/2, par exemple l'échantillon mesuré dans une expérience de résonance magnétique, comme évoqué dans l'introduction. Nous allons voir que les équations d'évolution prennent dans ce cas une forme simple et facile à interpréter physiquement. Les niveaux $|\varphi_i\rangle$ sont au nombre de deux, et nous les notons $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Leur différence d'énergie est :

$$\hbar\,(\omega_+ - \omega_-) = \hbar\omega_0 \tag{39}$$

Il est alors commode de caractériser l'opérateur densité des spins par la valeur moyenne de leur moment cinétique, ce qui revient à décomposer cet opérateur sur des matrices de Pauli (§ 5 du Complément E_{IV}).

2-a. Caractérisation des opérateurs, isotropie de la perturbation

Tous les opérateurs des équations précédentes agissent alors dans un espace à 2 dimensions ; ils sont représentés par des matrices que l'on peut décomposer sur les trois matrices de Pauli σ_x, σ_y et σ_z ainsi que sur la matrice identité, comme dans la relation (22) du Complément A_{IV}.

α. Transformation des opérateurs

Nous poserons donc :

$$\rho_N\,(t) = \frac{1}{2}\left[1 + \mathbf{M}\,(t)\cdot\boldsymbol{\sigma}\right] \tag{40}$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ désigne l'opérateur vectoriel dont les composantes sont les trois matrices de Pauli ; les composantes du vecteur $\mathbf{M}\,(t)$ sont trois nombres réels qui jouent le rôle de paramètres définissant $\rho_N\,(t)$. Le vecteur $\mathbf{M}\,(t)$ n'est autre que la valeur

moyenne de $\boldsymbol{\sigma}$ dans l'ensemble de l'échantillon, dont l'aimantation totale est ainsi proportionnelle à $\mathbf{M}(t)$. En effet, la relation (11) du Complément $\mathrm{A_{IV}}$ indique que :

$$\sigma_j \sigma_k = i \sum_l \varepsilon_{jkl}\ \sigma_l + \delta_{jk} \mathbb{1} \tag{41}$$

où ε_{jkl} est nul si deux indices sont égaux, égal à $+1$ si la suite d'indices jkl est une permutation paire des trois axes Ox, Oy et Oz, à -1 si c'est une permutation impaire. La trace d'un produit de matrices de Pauli est donc nulle, sauf si les deux matrices sont les mêmes (cas auquel la trace vaut 2). La valeur moyenne de l'opérateur σ_j est donc donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \sigma_j \rangle (t) &= Tr\left\{\sigma_j\ \rho_N(t)\right\} = \frac{1}{2} Tr\left\{[\sigma_j]^2 M_j(t)\right\} \\ &= M_j(t) \end{aligned} \tag{42}$$

Pour l'opérateur H_0, nous l'écrirons sous une forme[2] semblable à celle de la relation (12) du Complément $\mathrm{F_{IV}}$:

$$H_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} \sigma_z \tag{43}$$

Cet opérateur traduit l'effet d'un champ magnétique parallèle à l'axe Oz, qui produit une rotation des spins à la fréquence angulaire ω_0 autour de cet axe, comme dans l'expérience de résonance magnétique étudiée au Complément $\mathrm{F_{IV}}$. L'opérateur unitaire $U_0(t, t_i)$ défini en (14) est alors un opérateur de rotation des spins (Complément $\mathrm{A_{IX}}$) avec un angle $\omega_0(t - t_i)$; pour l'opérateur adjoint $U_0^\dagger(t, t_i)$, c'est une opération d'angle opposé qu'il produit.

L'opérateur d'interaction peut également être écrit de façon analogue :

$$W(t) = \frac{1}{2} \mathbf{h}(t) \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{44}$$

où $\mathbf{h}(t)$ est une fonction aléatoire vectorielle qui caractérise la perturbation subie par les spins. De même que $W(t)$ a été défini (§ 1-a) comme l'opérateur résultant d'un tirage au sort sur les N réalisations du système individuel d'indice q, de même $\mathbf{h}(t)$ caractérise les propriétés statistiques des trois composantes du champ magnétique local qui agit séparément sur chaque spin à l'instant t ; contrairement au champ associé à H_0, ce champ est aléatoire et a une direction quelconque, pas nécessairement parallèle à Oz. Les trois composantes $k = 1$, 2, 3 de ce vecteur sont notées $h_k(t)$. Pour les moyennes d'ensemble, comme en (9) et (12), nous écrirons les fonctions de corrélation sous la forme :

$$\overline{h_k(t + \tau)\, h_l(t)} = Q_{kl}(\tau) \tag{45}$$

où les $Q_{kl}(\tau)$ sont des fonctions de τ qui décroissent rapidement en fonction de τ, sur des temps de l'ordre de τ_c ; les coefficients $Q_{kk}(\tau)$ sont des fonctions d'autocorrélation des diverses composantes de $\mathbf{h}(t)$, les $Q_{kl}(\tau)$ pour $k \neq l$ des fonctions de corrélations croisées entre deux composantes différentes.

2. Il serait inutile de donner à H_0 ou $W_n(t)$ une composante sur l'opérateur identité, car cela ne changerait en rien les commutateurs où interviennent ces opérateurs.

β. Isotropie

Nous allons maintenant introduire une hypothèse supplémentaire, à savoir que la perturbation subie par les spins est statistiquement isotrope : aucune direction de l'espace n'est privilégiée par les fonctions de corrélation des composantes de $\mathbf{h}(t)$. Il s'ensuit que les fonctions de corrélation $Q_{kk}(\tau)$ sont les mêmes pour les trois axes Ox, Oy et Oz (correspondant à $k = 1$, 2 et 3 respectivement) pour tout τ. En fait, l'ensemble des $Q_{kl}(\tau)$ constitue une matrice 3×3 invariante par rotation, ce qui implique qu'elle est nécessairement proportionnelle à la matrice unité. Donc, non seulement les coefficients d'auto-corrélation Q_{kk} sont égaux entre eux, mais les coefficients de corrélation croisés Q_{kl} pour $k \neq l$ sont tous nuls. Combinée à la stationnarité de la perturbation, cette hypothèse conduit alors à :

$$\overline{h_k(t+\tau)\, h_l(t)} = \delta_{kl}\; Q(\tau) \tag{46}$$

Un modèle fréquemment utilisé est celui où la décroissance de $Q(\tau)$ en fonction de τ est une simple exponentielle, de constante de temps τ_c. On a alors :

$$\overline{h_k(t+\tau)\, h_l(t)} = \delta_{kl}\; \overline{[h_k(0)]^2}\; \mathrm{e}^{-\tau/\tau_c} \tag{47}$$

2-b. Relaxation longitudinale

Lorsque $|\varphi_n\rangle = |\varphi_k\rangle = |+\rangle$, le premier terme du second membre de l'équation (36) s'annule (pas d'évolution des populations due à H_0). Pour les termes qui suivent, il faut remplacer $W_q(\tau)$ et $W_q(0)$ par leur expression (44). Il apparaît ainsi des produits d'éléments de matrice de deux matrices de Pauli σ_k et σ_l, multipliés par la valeur moyenne statistique (46) de la perturbation. La présence de δ_{kl} indique alors qu'il faut choisir la même matrice de Pauli dans les deux opérateurs $W_q(\tau)$ et $W_q(0)$.

α. Calcul du temps de relaxation

Si l'on choisit deux fois la matrice σ_z, comme cette matrice qui ne couple pas les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, dans (36) on a $|\varphi_p\rangle = |\varphi_r\rangle = |+\rangle$; on constate alors immédiatement que la somme des 4 termes du second membre est nulle.

Si l'on choisit deux fois la matrice σ_x, il s'agit au contraire d'une matrice qui n'a que des éléments non diagonaux (égaux à l'unité). Dans la seconde ligne du second membre de (36), lorsque $n = k = +$, on a nécessairement $|\varphi_p\rangle = |-\rangle$ et $|\varphi_r\rangle = |+\rangle$, alors que pour la cinquième ligne c'est l'inverse ($|\varphi_p\rangle = |+\rangle$ et $|\varphi_r\rangle = |-\rangle$) ; pour les troisième et quatrième lignes $|\varphi_p\rangle = |\varphi_r\rangle = |-\rangle$. Compte tenu du facteur 1/2 qui figure dans (44), nous obtenons donc le terme suivant :

$$\begin{aligned}-\frac{1}{4\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\; \overline{h_x(t)\, h_x(t+\tau)} \Big\{ &\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}\;\langle +|\,\rho_N(t)\,|+\rangle - \mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\,\langle -|\,\rho_N(t)\,|-\rangle \\ &-\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}\,\langle -|\,\rho_N(t)\,|-\rangle + \mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\;\langle +|\,\rho_N(t)\,|+\rangle \Big\}\end{aligned} \tag{48}$$

soit encore :

$$\frac{1}{2\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\; \overline{h_x(t)\, h_x(t+\tau)}\; \cos\omega_0\tau\;\; [\langle -|\,\rho_N(t)\,|-\rangle - \langle +|\,\rho_N(t)\,|+\rangle] \tag{49}$$

Quant au terme qui découle du double choix de σ_y, il possède la même structure, avec deux éléments de matrice $+i$ et $-i$ dont le produit est à nouveau égal à l'unité ; en fait, il ne diffère de celui en σ_x que par le remplacement de h_x par h_y.

Pour finir, nous obtenons donc :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle +| \rho_N(t) |+\rangle = \frac{1}{2T_1} \left[\langle -| \rho_N(t) |-\rangle - \langle +| \rho_N(t) |+\rangle \right] \tag{50}$$

avec :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \, \left[\overline{h_x(t)\, h_x(t+\tau)} + \overline{h_y(t)\, h_y(t+\tau)} \right] \cos\omega_0\tau \tag{51}$$

Le temps T_1 est appelé "temps de relaxation longitudinale" ; nous discutons ses propriétés ci-dessous.

Pour l'autre élément diagonal $\langle -| \rho_N(t) |-\rangle$, le calcul est pratiquement identique, et l'on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle -| \rho_N(t) |-\rangle = \frac{1}{2T_1} \left[\langle +| \rho_N(t) |+\rangle - \langle -| \rho_N(t) |-\rangle \right] \tag{52}$$

Or, selon (42), on peut écrire l'équation d'évolution de la composante selon Oz de l'aimantation sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} M_z(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} Tr\left\{\sigma_z \; \rho_N(t)\right\} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\langle +| \rho_N(t) |+\rangle - \langle -| \rho_N(t) |-\rangle \right] \tag{53}$$

En prenant la différence entre (50) et (52), nous obtenons donc tout simplement :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} M_z(t) = -\frac{1}{T_1} M_z(t) \tag{54}$$

Cette relation montre que la composante longitudinale de $\mathbf{M}(t)$ décroît exponentiellement avec une constante de temps T_1, et tend donc vers une limite nulle lorsque $t \to \infty$. Le taux de relaxation $1/T_1$ dépend de la somme des fonctions de corrélation des deux composantes transversales (perpendiculaires à Oz) de la perturbation ; c'est naturel puisque ce sont les opérateurs σ_x et σ_y qui peuvent faire effectuer aux spins des transitions entre leurs niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

β. Rôle de la densité spectrale

La dépendance en ω_0 de la probabilité de relaxation $1/T_1$ peut s'interpréter à partir des résultats du § C-2 du Chapitre XIII. Nous y avons vu en effet qu'une perturbation sinusoïdale couplant deux niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$ est d'autant plus efficace que sa fréquence ω est plus proche de la fréquence de Bohr ω_0 associée à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Ici, la perturbation n'est pas une sinusoïde régulière, mais une fonction aléatoire. On s'attend donc à ce que l'amplitude de probabilité de transition fasse intervenir la composante de Fourier à la fréquence ω_0 de la perturbation agissant entre les temps 0 et $t \gg \tau_c$.

Pour voir ce qu'il en est, introduisons la transformée de Fourier $I_{kk}(\omega)$ de la fonction de corrélation, appelée "densité spectrale" :

$$\begin{aligned} I_{kk}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau \; \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \; \overline{h_k(t)\, h_k(t-\tau)} \\ \overline{h_k(t)\, h_k(t-\tau)} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \; \mathrm{e}^{i\omega\tau} \; I_{kk}(\omega) \end{aligned} \tag{55}$$

La stationnarité de la fonction aléatoire entraîne que :

$$\overline{h_k(t)\,h_k(t-\tau)} = \overline{h_k(t+\tau)\,h_k(t)} = \overline{h_k(t)\,h_k(t+\tau)} \tag{56}$$

qui montre que la fonction de corrélation est paire. Or la transformée de Fourier d'une fonction paire et réelle est, elle aussi, paire et réelle (Appendice I). Nous avons donc :

$$I_{kk}(-\omega) = I_{kk}(\omega) \tag{57}$$

La relation (51) devient alors :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\hbar^2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\;\mathrm{e}^{i\omega\tau}\left[I_{xx}(\omega)+I_{yy}(\omega)\right]\left[\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}+\mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\right] \tag{58}$$

Compte tenu de (57), le changement simultané de signe des deux variables d'intégration τ et ω ne change pas la fonction à intégrer, mais transforme la première intégrale sur $\mathrm{d}\tau$ en une intégrale entre 0 et $-\infty$ tandis que les bornes de la seconde deviennent $+\infty$ et $-\infty$. Deux changements de signe se compensant, on peut intervertir les bornes des deux intégrales, et obtenir :

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1} &= \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\hbar^2}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}\tau\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\;\mathrm{e}^{i\omega\tau}\left[I_{xx}(\omega)+I_{yy}(\omega)\right]\left[\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}+\mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\right]\\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\omega\;\mathrm{e}^{i\omega\tau}\left[I_{xx}(\omega)+I_{yy}(\omega)\right]\left[\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}+\mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\right]\end{aligned} \tag{59}$$

où la seconde ligne de cette relation est obtenue en effectuant la demi-somme de la première ligne avec le second membre de (58). Il reste alors l'intégrale sur $\mathrm{d}\tau$:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\left[\mathrm{e}^{i(\omega+\omega_0)\tau}+\mathrm{e}^{i(\omega-\omega_0)\tau}\right] = 2\pi\left[\delta(\omega+\omega_0)+\delta(\omega-\omega_0)\right] \tag{60}$$

Mais, compte tenu à nouveau de (57), les deux termes en $\delta(\omega+\omega_0)$ et $\delta(\omega-\omega_0)$ donnent la même contribution, de sorte que nous obtenons :

$$\frac{1}{T_1} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\left[\frac{I_{xx}(\omega_0)+I_{yy}(\omega_0)}{\hbar^2}\right] \tag{61}$$

La probabilité de transition est proportionnelle à la somme des densités spectrales à la fréquence $\omega_0/2\pi$ des deux perturbations qui provoquent ces transitions. Ce sont donc, comme attendu, les composantes résonnantes de la perturbation qui produisent les transitions entre les deux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$.

γ. *Fonction de corrélation exponentielle*

Dans le cas particulier courant où la fonction de corrélation de ces composantes est donnée par une simple exponentielle comme en (47), l'intégrale sur $\mathrm{d}\tau$ de (51) devient élémentaire, puisque :

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau\;\overline{h_x(t)\,h_x(t+\tau)}\left[\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}+\mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\right] &= \overline{\left[h_x(0)\right]^2}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau\;\mathrm{e}^{-\tau/\tau_c}\left[\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}+\mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\right]\\ &= -\left[h_x(0)\right]^2\left[\frac{1}{i\omega_0-1/\tau_c}+\frac{1}{-i\omega_0-1/\tau_c}\right]\\ &= \left[h_x(0)\right]^2\frac{2\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2}\end{aligned} \tag{62}$$

Si nous ajoutons le terme correspondant à l'effet de la composante h_y, nous obtenons :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2}\left[\overline{[h_x(0)]^2} + \overline{[h_y(0)]^2}\right]\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \tag{63}$$

La probabilité de relaxation longitudinale varie donc comme une fonction de Lorentz en fonction de ω_0. Ses variations sont représentées sur la Figure 1.

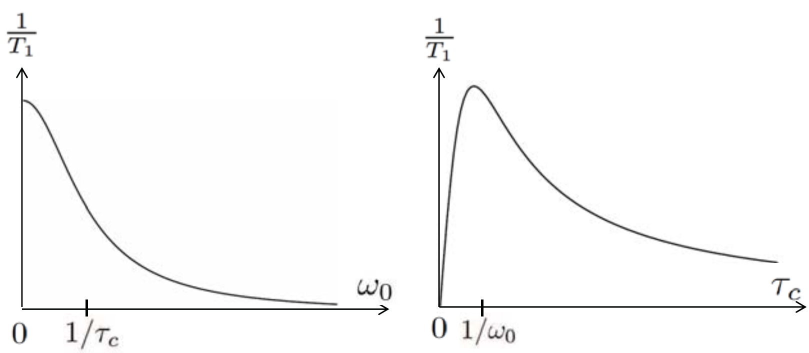


FIGURE *1 – Variations du taux de relaxation longitudinale $1/T_1$ en fonction de la différence d'énergie $\hbar\omega_0$ entre les deux niveaux d'énergie (partie gauche de la figure) et du temps de correlation τ_c (partie droite de la figure). Ce taux est proportionnel à la puissance spectrale de la perturbation à la fréquence ω_0, qui décroît en fonction de ω_0 comme une fonction lorentzienne – cf. relation (63). Lorsque $\omega_0 \gg 1/\tau_c$, on est dans un régime où la puissance spectrale de la perturbation décroît en $1/\omega_0^2$, de sorte qu'on peut réduire fortement le taux de relaxation en augmentant ω_0. Si maintenant on se place à ω_0 fixe et si l'on fait croître le temps de corrélation τ_c, on obtient d'abord une variation linéaire de la probabilité de relaxation, qui est proportionnelle au temps τ_c pendant lequel la perturbation agit de façon cohérente. Ensuite, la probabilité passe par une valeur maximale pour $\omega_0 = 1/\tau_c$, puis décroît en $1/\tau_c$ parce que les composantes de Fourier à la fréquence ω_0 sont de plus en plus faibles.*

Le taux de relaxation est maximal lorsque $\omega_0 = 0$ (champ statique nul), et vaut alors :

$$\frac{1}{T_1(\omega_0=0)} = \frac{1}{\hbar^2}\left[\overline{[h^x(0)]^2} + \overline{[h^y(0)]^2}\right]\tau_c \tag{64}$$

Avec les notations utilisées ici, la condition de rétrécissement par le mouvement (38) devient :

$$\overline{[h_{x,y}(0)]^2}\ (\tau_c)^2 \ll \hbar^2 \tag{65}$$

qui entraîne que :

$$\frac{1}{T_1} \ll \frac{1}{\tau_c} \tag{66}$$

Nous vérifions donc bien que le temps caractéristique T_1 d'évolution de $M_z(t)$ est très long devant le temps de corrélation τ_c, comme c'est nécessaire à la cohérence des approximations que nous avons faites.

2-c. Relaxation transversale

Etudions l'évolution de l'élément de matrice non diagonal de l'opérateur densité entre l'état $|+\rangle$ et l'état $|-\rangle$. Commençons par montrer que l'élément de matrice $\langle +| \rho_N(t) |-\rangle$, ou son complexe conjugué $\langle -| \rho_N(t) |+\rangle$, caractérise les composantes transversales $M_x(t)$ et $M_y(t)$ de $\mathbf{M}(t)$ sur les axes Ox et Oy. En effet, si l'on calcule la différence $\sigma_x - i\sigma_y$en utilisant les expressions des matrices de Pauli – *cf.* par exemple les relations (2) du Complément A_{IV} – on obtient l'expression simple :

$$\sigma_x - i\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \tag{67}$$

de sorte que :

$$\langle \sigma_x - i\sigma_y \rangle = \text{Tr}\Big\{ (\sigma_x - i\sigma_y)\, \rho_N(t) \Big\} = 2 \langle +| \rho_N(t) |-\rangle \tag{68}$$

Mais nous avons vu d'autre part au § 2-a que les trois composantes de $\mathbf{M}(t)$ étaient égales aux valeurs moyennes des matrices de Pauli correspondantes. Nous avons donc :

$$\frac{M_x(t) - iM_y(t)}{2} = \langle +| \rho_N(t) |-\rangle \tag{69}$$

La partie réelle de l'élément de matrice non diagonal $\langle +| \rho_N(t) |-\rangle$ fournit ainsi directement $M_x(t)/2$, sa partie imaginaire l'opposé de $M_y(t)/2$.

Pour éviter d'avoir à tenir compte de l'évolution de cet élément de matrice due à H_0, qui introduit le premier terme en $(\omega_k - \omega_n)$ dans le membre de droite de (36), nous allons effectuer ce calcul en point de vue d'interaction. Nous utilisons donc (33) pour calculer l'évolution de $\langle +| \widetilde{\rho}_N(t) |-\rangle$. Dans cette relation, nous remplaçons les opérateurs d'interaction $W(t)$ et $W(0)$ en utilisant l'expression (44). Comme plus haut, l'isotropie statistique de la perturbation impose de ne retenir que les termes où c'est la même composante de $\mathbf{h}(t)$ qui est prise en compte dans les deux opérateurs. Nous allons commencer par étudier le cas où cette composante est, soit $h_x(t)$, soit $h_y(t)$; puis nous envisagerons celui où c'est $h_z(t)$.

α. *Effet des composantes transversales de la perturbation*

Nous prenons en compte successivement les composantes sur les deux axes Ox et Oy.

(i) La composante sur Ox de la perturbation fait apparaître dans (33) les éléments de matrice de σ_x, qui sont uniquement non diagonaux et tous égaux à l'unité. Chaque élément de matrice de W fait donc passer d'un ket $|+\rangle$ à un bra $\langle -|$, ou inversement ; la matrice de Pauli introduit simplement un coefficient unité.

Pour le premier terme du membre de droite de (33), lorsque $n = +$, on a $p = -$ et donc $r = +$; ce terme couple donc $\langle +| \widetilde{\rho}_N(t) |-\rangle$ à lui-même ; quant à l'exponentielle, elle introduit $e^{i\omega_0\tau}$. De même pour le quatrième terme, puisque

$k = -$, on a $r = +$ et $p = -$, de sorte que l'exponentielle introduit à nouveau $\mathrm{e}^{i\omega_0\tau}$; on obtient le même résultat. La somme de ces deux termes introduit :

$$-\frac{1}{2\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{i\omega_o\tau}\left[\overline{h_x(t)\,h_x(t-\tau)}\right] \times \langle +|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|-\rangle \tag{70}$$

Les second et troisième termes du membre de droite de (33) sont différents, puisque $n = +$ impose $p = -$, tandis que $k = -$ impose $r = +$, ce qui fait apparaître au second membre l'élément de matrice $\langle -|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|+\rangle$. Ceci introduit donc un terme qui couple deux éléments de matrice complexes conjugués par l'expression :

$$-\frac{\mathrm{e}^{2i\omega_0(t-t_i)}}{2\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{-i\omega_o\tau}\ \left[\overline{h_x(t)\,h_x(t-\tau)}\right]\ \times \langle -|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|+\rangle \tag{71}$$

(ii) La composante sur Oy de la perturbation fait apparaître dans (33) les éléments de matrice de σ_y, qui sont eux aussi non diagonaux, mais cette fois égaux à $\pm i$. Pour le premier et le quatrième terme du membre de droite de (33), il s'introduit dans le calcul précédent un facteur $(i)(-i) = 1$, ce qui ne change rien. Pour le second et le troisième terme, c'est un facteur $(\pm i)^2 = -1$, qui change le signe du résultat. Comme l'isotropie impose que les fonctions de corrélation de $h_x(t)$ et de $h_y(t)$ sont égales, on obtient l'opposé de (71), qui compense donc ce terme.

(iii) Le total nous donne un résultat :

$$-\frac{1}{2\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \mathrm{e}^{i\omega_o\tau}\ \left[\overline{h_x(t)\,h_x(t-\tau)} + \overline{h_y(t)\,h_y(t-\tau)}\right]\ \times \langle +|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|-\rangle \tag{72}$$

Si nous développons $\mathrm{e}^{i\omega_o\tau}$ en $\cos(\omega_o\tau) + i\sin(\omega_o\tau)$, et tenons compte de (51), nous voyons que ce terme s'écrit :

$$-\left[\frac{1}{2T_1} + i\Delta\right] \times \langle +|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|-\rangle \tag{73}$$

où le coefficient Δ est défini par :

$$\Delta = \frac{1}{2\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \sin(\omega_o\tau)\ \left[\overline{h_x(t)\,h_x(t-\tau)} + \overline{h_y(t)\,h_y(t-\tau)}\right] \tag{74}$$

Nous discutons plus bas le sens physique de ce coefficient.

β. Effet de la composante longitudinale de la perturbation

La composante sur Oz de la perturbation ne change pas l'état de spin. Dans (33), la première ligne contient alors $n = p = r = +$ et $k = -$, de sorte que les exponentielles et les éléments de matrice de σ_z sont tous égaux à l'unité. Pour la quatrième ligne, $n = +$ et $p = r = k = -$; à nouveau les exponentielles sont égales à l'unité, ainsi que le produit de deux éléments de matrice de σ_z (égaux chacun à -1), de sorte que l'on obtient le même résultat. Pour les seconde et troisième lignes on a $n = p = +$ et $k = r = -$, de sorte que les exponentielles disparaissent également, alors que le produit des éléments de matrice de σ_z vaut maintenant -1 ; ces deux termes doublent donc les deux précédents. Compte tenu à nouveau du facteur 1/2 de (44), pour finir nous obtenons la contribution :

$$-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\ \left[\overline{h_z(t)\,h_z(t-\tau)}\right] \times \langle +|\,\widetilde{\rho}_N(t)\,|-\rangle \tag{75}$$

où apparaît le coefficient de relaxation transversale :

$$\frac{1}{T_2^{zz}} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \ \left[\overline{h_z(t)\, h_z(t-\tau)} \right] \tag{76}$$

γ. Discussion physique, rôle de la densité spectrale

Si nous regroupons la contribution des termes (73) et (75), nous obtenons l'évolution complète de l'élément non diagonal sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle +|\, \widetilde{\rho}_N(t)\, |-\rangle = -\left[\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^{zz}} + i\Delta \right] \langle +|\, \widetilde{\rho}_N(t)\, |-\rangle \tag{77}$$

Si l'on quitte le point de vue d'interaction pour revenir à l'opérateur densité $\rho_N(t)$ dans le référentiel du laboratoire, il convient d'ajouter à cette évolution le premier terme du second membre de (36) ; on obtient alors :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle +|\, \rho_N(t)\, |-\rangle = -\left[\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^{zz}} + i(\omega_0 + \Delta) \right] \times \langle +|\, \rho_N(t)\, |-\rangle \tag{78}$$

(i) Amortissement

Dans les deux points de vue, l'élément de matrice non diagonal de l'opérateur densité subit un amortissement avec une constante de temps T_2, appelée “temps de relaxation transversale”, donnée par :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^{zz}} \tag{79}$$

qui est la somme de deux contributions.

– La première est directement liée au processus de relaxation longitudinale qui, en changeant la répartition des populations entre les deux niveaux + et −, détruit la cohérence entre ces deux niveaux ; le taux de destruction est le même que celui qui affecte directement les populations dans (50), soit la moitié de celui qui affecte $M_z(t)$ dans (54). Seules interviennent les composantes transversales de la perturbation dans cette contribution, puisque ce sont elles qui peuvent induire des transitions entre les deux niveaux.

– La seconde contribution est uniquement due à la composante longitudinale de la perturbation. Cette composante fluctuante modifie directement la différence d'énergie $\hbar\omega_0$ entre les deux niveaux + et −, donc la vitesse de précession de la composante transversale des spins. Si les différents spins précessent à des vitesses différentes autour de l'axe Oz, ils acquièrent des directions transverses qui forment un éventail s'ouvrant de plus en plus dans le temps, de sorte que leur somme vectorielle décroît. On comprend physiquement qu'il puisse en résulter une diminution de la composante transversale du spin total.

(ii) Déplacement de fréquence

La relation (78) indique que la présence du terme en Δ est équivalente à une modification de la fréquence propre de précession ω_0 des spins. La perturbation introduit donc un déplacement de fréquence de l'évolution des éléments non diagonaux, en sus de l'amortissement associé à la relaxation.

Le même calcul que celui qui a conduit à (58) conduit à l'expression suivante du déplacement de fréquence Δ :

$$\Delta = \frac{1}{4i\sqrt{2\pi}\hbar^2} \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \ \mathrm{e}^{i\omega\tau} \left[I_{xx}(\omega) + I_{yy}(\omega)\right] \ \left[\mathrm{e}^{i\omega_0\tau} - \mathrm{e}^{-i\omega_0\tau}\right] \tag{80}$$

qui contient l'intégrale sur $\mathrm{d}\tau$:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{i}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau \left[\mathrm{e}^{i(\omega+\omega_0)\tau} - \mathrm{e}^{i(\omega-\omega_0)\tau}\right] \\ &\qquad = \left[\mathcal{P}\frac{1}{\omega+\omega_0} - \mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega_0}\right] - i\pi\left[\delta(\omega+\omega_0) - \delta(\omega-\omega_0)\right] \end{aligned} \tag{81}$$

La parité des fonctions $I_{xx}(\omega)$ et $I_{yy}(\omega)$ entraîne que les termes en fonctions delta disparaissent, alors que les termes en parties principales se doublent. Nous obtenons donc :

$$\Delta = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega \ \mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega_0}\left[I_{xx}(\omega) + I_{yy}(\omega)\right] \tag{82}$$

Pour le déplacement de fréquence, contrairement à la relaxation longitudinale caractérisée par le temps T_1, ce n'est pas la puissance spectrale de la perturbation à la fréquence de résonance $\omega = \omega_0$ qui intervient ; ce sont les fréquences non résonnantes qui contribuent au déplacement.

δ. *Fonction de corrélation exponentielle*

Lorsque l'on utilise la relation (47), les égalités (74) et (75) deviennent :

$$\frac{1}{T_2^{zz}} = \frac{1}{\hbar^2}\overline{\left[h_z(0)\right]^2}\tau_c \tag{83}$$

et :

$$\Delta = \frac{1}{2\hbar^2}\ \overline{\left[h_x(0)\right]^2 + \left[h_y(0)\right]^2}\ \frac{\omega_0\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \tag{84}$$

Il est intéressant de discuter les effets des fluctuations de la perturbation sur le coefficient de relaxation T_2^{zz}. Pour cela, imaginons un ensemble de spins dont chacun serait soumis à un champ selon Oz qui serait constant dans le temps, mais différent d'un spin à l'autre. L'écart quadratique moyen sur l'ensemble des spins de la fluctuation correspondante de l'hamiltonien est noté H. Partant d'une direction commune, les orientations transversales précesseraient alors à des vitesses différentes, de sorte qu'elles formeraient un éventail de plus en plus ouvert. La valeur moyenne de l'orientation transversale de l'échantillon tendrait vers alors zéro sur un temps de l'ordre de $\hbar/H$. Ainsi, le taux de disparition de l'orientation transversale dans le temps serait de l'ordre de $H/\hbar$, et varierait donc linéairement en fonction de l'amplitude de la perturbation H.

En présence de fluctuations du champ subi par chaque spin, la relation (83) prévoit un tout autre comportement, puisque $1/T_2^{zz} \simeq H^2\tau_c/\hbar^2$ varie quadratiquement en fonction de l'amplitude de la perturbation, et non linéairement. Le rapport

entre les deux taux d'évolution dans le temps est donc $H\tau_c/\hbar$, et la condition rétrécissement par le mouvement (38) montre que cette relaxation quadratique est beaucoup plus lente qu'en l'absence de fluctuations. C'est d'autant plus vrai que τ_c est plus court, ce qui montre que c'est la rapidité des fluctuations de la perturbation qui diminue le taux de relaxation.

Comme la largeur des raies de résonance magnétique est une fonction croissante du taux de relaxation transversale[3], plus le temps de corrélation est court, plus ces raies sont étroites. Or il arrive souvent que l'origine des fluctuations des perturbations provienne du déplacement des spins dans l'échantillon. Il en découle que, plus le mouvement des spins est rapide, plus les raies de résonance magnétique sont étroites. Ceci explique l'origine des mots “rétrécissement par le mouvement”. On parle également de “rétrécissement extrême” pour désigner la situation où le temps de corrélation est suffisamment court pour que $\omega_0\tau_c \ll 1$, cas auquel les expressions du temps de relaxation longituginale (63) et transversale (83) deviennent très semblables.

D'autre part la comparaison entre les relations (63) et (84) montre que les dépendances en $\omega_0\tau_c$ de la probabilité de relaxation et du déplacement de fréquence sont très différentes : la première varie comme une fonction de Lorentz, maximale lorsque $\omega_0\tau_c = 0$; la seconde, au contraire, est maximale lorsque $\omega_0\tau_c = 1$. Cette différence de comportement est due au fait que, comme discuté à la fin du § 2-c-γ, ce ne sont pas les fréquences résonnantes de la densité spectrale qui interviennent pour déterminer le déplacement de fréquence, mais des fréquences non résonnantes.

3. Conclusion

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, il existe de nombreuses situations où un ensemble de systèmes quantiques individuels est soumis à une perturbation dont le temps de corrélation τ_c est court devant les autres temps caractéristiques du problème. De façon plus générale qu'au §§ D et E du Chapitre XIII, nous avons vu dans ce complément comment, dans la limite où τ_c est suffisamment court pour que la perturbation n'ait pas le temps d'agir pendant ce temps, on arrive à un régime où l'effet de la perturbation n'est plus d'induire une oscillation du type oscillation de Rabi ; on introduit alors une probabilité de transition entre les niveaux, ce qui conduit à des évolutions exponentielles (et non oscillantes) des populations. Dans le Complément D_{XIII}, nous avons également obtenu une probabilité de transition dans le cadre de la règle d'or de Fermi. Dans ce cas, c'est la sommation sur les énergies des états finals qui avait transformé l'oscillation en une exponentielle réelle amortie. Ici, c'est le caractère aléatoire de la perturbation qui a un effet semblable, et ceci même quand l'état final est unique et d'énergie parfaitement définie. Un autre résultat de ce complément est d'avoir montré l'existence de déplacements de fréquence provenant de la perturbation aléatoire. Dans le cas d'une excitation optique comme celle considérée au § E-3-b du Chapitre XIII, il s'agit alors des déplacements lumineux (“light shifts”) dont les utilisations sont très nombreuses en physique atomique (Complément C_{XX}).

3. La Figure 7 du Complément F_{IV} montre l'allure de ces raies, tracées en supposant qu'il n'existe qu'un seul taux de relaxation longitudinale et transversale $1/T_R$.

Complément F_{XIII}

Exercices

1. On considère un oscillateur harmonique à une dimension de masse m, de pulsation ω_0, de charge q. Soient $|\varphi_n\rangle$ et $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_0$ les états propres et valeurs propres de son hamiltonien H_0.

Pour $t < 0$, l'oscillateur est dans l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$. A $t = 0$, il est soumis à un "créneau" de champ électrique de durée τ ; la perturbation correspondante s'écrit :

$$W(t) = \begin{cases} -q\mathcal{E}X & \text{pour } 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & \text{pour } t < 0 \text{ et } t > \tau \end{cases}$$

$\mathcal{E}$ est l'amplitude du champ et X l'observable position. Soit $\mathscr{P}_{0n}$ la probabilité de trouver l'oscillateur dans l'état $|\varphi_n\rangle$ après la fin du créneau.

a. Calculer $\mathscr{P}_{01}$ en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre. Comment varie $\mathscr{P}_{01}$ avec τ, ω_0 étant fixé ?

b. Montrer que, pour obtenir $\mathscr{P}_{02}$, il faut pousser le calcul de perturbation dépendant du temps au moins jusqu'au second ordre. Calculer $\mathscr{P}_{02}$ à cet ordre de perturbation.

c. Donner des expressions exactes de $\mathscr{P}_{01}$ et $\mathscr{P}_{02}$ qui font apparaître explicitement l'opérateur translation utilisé dans le Complément F_V. En effectuant un développement limité en puissances de $\mathcal{E}$ de ces expressions, retrouver les résultats des questions précédentes.

2. On considère deux spins 1/2, $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$, couplés par une interaction de la forme $a(t)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$; $a(t)$ est une fonction du temps, tendant vers zéro pour $|t|$ tendant vers l'infini, et ne prenant de valeurs appréciables (de l'ordre de a_0) que dans un intervalle dont la largeur est de l'ordre de τ autour de $t = 0$.

a. A $t = -\infty$, le système est dans l'état $|+, -\rangle$ (état propre de S_{1z} et S_{2z} avec les valeurs propres $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$). Calculer sans approximation l'état du système à $t = +\infty$. Montrer que la probabilité $\mathscr{P}(+- \;\to\; -+)$ de trouver, à $t = +\infty$, le système dans l'état $|-, +\rangle$ ne dépend que de l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} a(t)\,\mathrm{d}t$.

b. Calculer $\mathscr{P}(+- \;\to\; -+)$ en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre. Discuter les conditions de validité d'une telle approximation en comparant les résultats obtenus à ceux de la question précédente.

c. On suppose maintenant que les deux spins interagissent en plus avec un champ magnétique statique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz ; l'hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_0 = -B_0(\gamma_1 S_{1z} + \gamma_2 S_{2z})$$

où γ_1 et γ_2 sont les rapports gyromagnétiques des deux spins, supposés différents.

On suppose que $a(t) = a_0\,\mathrm{e}^{-t^2/\tau^2}$. Calculer $\mathscr{P}(+- \;\to\; -+)$ par la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre. Les valeurs de a_0 et τ étant fixées, discuter les variations de $\mathscr{P}(+- \;\to\; -+)$ avec B_0.

3. Transitions à deux photons entre niveaux non équidistants

On considère un niveau atomique de moment cinétique $J = 1$ soumis à l'action de deux champs électrique et magnétique statiques, parallèles tous deux à Oz. On peut montrer qu'on obtient alors trois niveaux d'énergie non équidistants auxquels correspondent les états propres $|\varphi_M\rangle$ de $J_z(M = -1, 0, +1)$, d'énergies E_M. On pose $E_1 - E_0 = \hbar\omega_0$, $E_0 - E_{-1} = \hbar\omega_0'$ $(\omega_0 \neq \omega_0')$.

L'atome est soumis de plus à l'action d'un champ de radiofréquence tournant à la fréquence angulaire ω dans le plan xOy. La perturbation correspondante $W(t)$ s'écrit :

$$W(t) = \frac{\omega_1}{2}(J_+ \mathrm{e}^{-i\omega t} + J_- \mathrm{e}^{i\omega t})$$

où ω_1 est une constante proportionnelle à l'amplitude du champ tournant.

a. On pose (notations identiques à celles du Chapitre XIII) :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{M=-1}^{+1} b_M(t) \mathrm{e}^{-iE_M t/\hbar} |\varphi_M\rangle$$

Ecrire le système d'équations différentielles satisfaites par les $b_M(t)$.

b. On suppose qu'à l'instant $t = 0$, le système est dans l'état $|\varphi_{-1}\rangle$. Montrer que si l'on veut calculer $b_1(t)$ par la théorie des perturbations dépendant du temps, il faut pousser le calcul jusqu'au second ordre. Calculer $b_1(t)$ à cet ordre de perturbation.

c. t étant fixé, comment varie en fonction de ω la probabilité $\mathscr{P}_{-1,+1}(t) = |b_1(t)|^2$ de trouver à l'instant t le système dans l'état $|\varphi_1\rangle$? Montrer qu'il apparaît une résonance non seulement pour $\omega = \omega_0$ et $\omega = \omega_0'$ mais aussi pour $\omega = (\omega_0 + \omega_0')/2$. Donner une interprétation corpusculaire de cette résonance.

L'étude des transitions à deux photons sera faite plus en détail dans le Complément A_{XX}.

4. On reprend l'exercice 5 du Complément H_{XI}, dont on utilise les notations, mais en supposant cette fois que le champ $\mathbf{B}_0$ est oscillant, de pulsation ω, et s'écrit $\mathbf{B}_0(t) = \mathbf{B}_0 \cos \omega t$. On suppose que $b = 2a$ et que ω ne coïncide avec aucune pulsation de Bohr du système (excitation non résonnante).

On introduit le tenseur de susceptibilité χ, de composantes $\chi_{ij}(\omega)$, défini par :

$$\langle M_i \rangle(t) = \sum_j \mathrm{Re}\left[\chi_{ij}(\omega)\, B_{0j}\, \mathrm{e}^{i\omega t}\right]$$

avec $i, j = x, y, z$. En utilisant une méthode analogue à celle du § 2 du Complément A_{XIII}, calculer $\chi_{ij}(\omega)$. En faisant $\omega = 0$, retrouver les résultats de l'exercice 5 du Complément H_{XI}.

5. Effet Autler-Townes

On considère un système à trois niveaux $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$, d'énergies E_1, E_2 et E_3. On suppose $E_3 > E_2 > E_1$ et $E_3 - E_2 \ll E_2 - E_1$.

Ce système interagit avec un champ magnétique oscillant de pulsation ω. Les états $|\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ sont supposés de même parité, opposée à celle de $|\varphi_1\rangle$, de sorte que l'hamiltonien d'interaction $W(t)$ avec le champ magnétique oscillant ne peut

relier $|\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ à $|\varphi_1\rangle$. On suppose que dans la base des trois états $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, $|\varphi_3\rangle$ rangés dans cet ordre, $W(t)$ est représenté par la matrice :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_1 \sin \omega t \\ 0 & \omega_1 \sin \omega t & 0 \end{bmatrix}$$

où ω_1 est une constante proportionnelle à l'amplitude du champ oscillant.

a. On pose (notations identiques à celles du Chapitre XIII) :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^{3} b_i(t) \mathrm{e}^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle$$

Ecrire le système d'équations différentielles satisfaites par les $b_i(t)$.

b. On suppose que ω est très voisin de $\omega_{32} = (E_3 - E_2)/\hbar$. En faisant des approximations analogues à celles développées dans le Complément $\mathrm{C}_{\mathrm{XIII}}$, intégrer le système précédent en prenant les conditions initiales :

$$b_1(0) = b_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad\qquad b_3(0) = 0$$

(on négligera, au second membre des équations différentielles, les termes dont les coefficients en $\mathrm{e}^{\pm i(\omega + \omega_{32})t}$ varient très vite, et on ne gardera que ceux dont les coefficients sont constants, ou varient très lentement en $\mathrm{e}^{\pm i(\omega - \omega_{32})t}$).

c. La composante D_z sur Oz du moment dipolaire électrique du système est représentée dans la base des trois états $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, $|\varphi_3\rangle$ rangés dans cet ordre par la matrice :

$$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

où d est une constante réelle (D_z est un opérateur impair et ne peut relier que des états de parité différente).

Calculer $\langle D_z \rangle(t) = \langle \psi(t)|D_z|\psi(t)\rangle$, en utilisant le vecteur $|\psi(t)\rangle$ calculé en *b*.

Montrer que l'évolution dans le temps de $\langle D_z \rangle(t)$ est donnée par une superposition de termes sinusoïdaux dont on demande de déterminer les fréquences v_k et les intensités relatives π_k.

Ce sont ces fréquences qui sont susceptibles d'être absorbées par l'atome lorsqu'il est irradié par un champ électrique oscillant parallèle à Oz. Décrire les modifications de ce spectre d'absorption lorsque, ω étant fixe et égal à ω_{32}, on fait croître ω_1 à partir de zéro. On montrera que la présence du champ magnétique oscillant à la fréquence $\omega_{32}/2\pi$ dédouble la raie d'absorption dipolaire électrique à la fréquence $\omega_{21}/2\pi$, la séparation entre les deux composantes du doublet étant proportionnelle à l'amplitude du champ magnétique oscillant (doublet Autler-Townes).

Que se passe -t-il lorsque, ω_1 étant fixé, on fait varier $\omega - \omega_{32}$?

6. Diffusion élastique par une particule dans un état lié. Facteur de forme

On considère une particule (a) dans un état lié $|\varphi_0\rangle$ décrit par la fonction d'onde $|\varphi_0(\mathbf{r}_a)$ localisée autour d'un point O. On envoie sur cette particule (a) un faisceau de particules (b), de masse m, d'impulsion $\hbar\mathbf{k}_i$, d'énergie $E_i = \hbar^2\mathbf{k}_i^2/2m$ et de fonction d'onde $\dfrac{1}{(2\pi)^{3/2}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_i.\mathbf{r}_b}$. Chaque particule (b) du faisceau interagit avec la particule (a), l'énergie potentielle correspondante, W, ne dépendant que de la position relative $\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$ des deux particules.

a. Calculer l'élément de matrice :

$$\langle a:\varphi_0; b:\mathbf{k}_f|W(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)|a:\varphi_0; b:\mathbf{k}_i\rangle$$

de $W(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)$ entre deux états où la particule (a) est dans le même état $|\varphi_0\rangle$, la particule (b) passant de l'état $|\mathbf{k}_i\rangle$ à l'état $|\mathbf{k}_f\rangle$. On fera apparaître, dans l'expression de cet élément de matrice, la transformée de Fourier $\overline{W}(\mathbf{k})$ du potentiel $W(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a)$ en posant :

$$W(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \overline{W}(\mathbf{k})\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}.(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a)}\mathrm{d}^3k$$

b. On s'intéresse à des processus de diffusion où, sous l'effet de l'interaction W, la particule (b) est diffusée dans une certaine direction, la particule (a) restant dans le même état quantique $|\varphi_0\rangle$ à l'issue du processus de diffusion (diffusion élastique).

En utilisant une méthode analogue à celle du Chapitre XIII [*cf.* remarque (*ii*) du § C-3-b], calculer, à l'approximation de Born, la section efficace de diffusion élastique de la particule (b) par la particule (a) dans l'état $|\varphi_0\rangle$.

Montrer que cette section efficace s'obtient en multipliant la section efficace de diffusion par le potentiel $W(\mathbf{r})$ (à l'approximation de Born) par un facteur caractéristique de l'état $|\varphi_0\rangle$, qu'on appelle “facteur de forme”.

Montrer que, si l'on connaît la transformée de Fourier $\overline{W}(\mathbf{k})$ de $W(\mathbf{r})$, l'étude des variations de la section efficace avec l'angle de diffusion permet d'atteindre expérimentalement la densité de probabilité $|\varphi_0(\mathbf{r}_a)|^2$ associée à l'état $|\varphi_0\rangle$.

7. Modèle simple d'effet photoélectrique

On considère, dans un problème à une dimension, une particule de masse m, plongée dans un potentiel de la forme $V(x) = -\alpha\delta(x)$, où α est une constante réelle positive.

On rappelle (*cf.* exercices 2 et 3 du Complément K_I) que, dans un tel potentiel, il y a un seul état lié d'énergie $E_0 = -m\alpha^2/2\hbar^2$ négative, auquel correspond la fonction d'onde normée $\varphi_0(x) = \sqrt{m\alpha/\hbar^2}\,\mathrm{e}^{-\frac{m\alpha}{\hbar^2}|x|}$. Pour chaque valeur positive de l'énergie $E = \hbar^2k^2/2m$, il y a par contre deux fonctions d'onde stationnaires correspondant respectivement à une particule incidente venant de la gauche ou de la droite. La première fonction propre a par exemple pour expression :

$$\chi_k(x) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\left[\mathrm{e}^{ikx} - \dfrac{1}{1 + i\hbar^2k/m\alpha}\mathrm{e}^{-ikx}\right] & \text{pour } \ x < 0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\dfrac{i\hbar^2k/m\alpha}{1 + i\hbar^2k/m\alpha}\mathrm{e}^{ikx} & \text{pour } \ x > 0 \end{cases}$$

a. Montrer que les $\chi_k(x)$ vérifient la relation d'orthonormalisation (au sens large) :

$$\langle \chi_k | \chi_{k'} \rangle = \delta(k - k')$$

On pourra utiliser la relation [*cf.* formule (47) de l'Appendice II] :

$$\int_{-\infty}^{0} \mathrm{e}^{iqx}\, \mathrm{d}x = \int_{0}^{\infty} \mathrm{e}^{-iqx} \mathrm{d}x = \underset{\varepsilon \to 0}{\mathrm{Lim}} \frac{1}{\varepsilon + iq}$$

$$= \pi\delta(q) - i\mathcal{P}\left(\frac{1}{q}\right)$$

Calculer la densité d'états $\rho(E)$ pour une énergie E positive.

b. Calculer l'élément de matrice $\langle \chi_k | X | \varphi_0 \rangle$ de l'observable position X entre l'état lié $|\varphi_0\rangle$ et l'état $|\chi_k\rangle$ d'énergie positive dont la fonction d'onde a été donnée plus haut.

c. La particule supposée chargée (charge q) interagit avec un champ électrique oscillant à la pulsation ω. La perturbation correspondante s'écrit :

$$W(t) = -q\mathcal{E}X \sin \omega t$$

où $\mathcal{E}$ est une constante.

La particule est initialement dans l'état lié $|\varphi_0\rangle$. On suppose que $\hbar\omega > -E_0$. Calculer, en utilisant les résultats du § C du Chapitre XIII [voir notamment la formule (C-37)] la probabilité w de transition par unité de temps vers un état quelconque d'énergie positive (effet photoélectrique, ou encore photoionisation). Comment w varie-t-il avec ω et $\mathcal{E}$?

L'étude de l'effet photoélectrique sera reprise plus en détail dans le Complément B_{XX}.

8. Désorientation d'un niveau atomique par collisions avec des atomes de gaz rare

On considère un atome A immobile à l'origine O d'un trièdre trirectangle $Oxyz$ (Fig. 1). Cet atome A se trouve dans un niveau de moment cinétique $J = 1$, auquel correspondent les trois kets orthonormés $|M\rangle$ ($M = -1, 0, +1$), états propres de J_z de valeurs propres $M\hbar$.

Un second atome B, se trouvant dans un niveau de moment cinétique nul, effectue un mouvement rectiligne et uniforme dans le plan xOz : il parcourt, à la vitesse v, une droite parallèle à Oz située à une distance b de cet axe (b est le “paramètre d'impact”). L'origine des temps est choisie à l'instant où B se trouve au point H de l'axe Ox ($OH = b$) ; à l'instant t, l'atome B est donc au point M tel que $HM = vt$. On désigne par θ l'angle entre Oz et OM.

Le modèle précédent, où les degrés de liberté externes des deux atomes sont traités classiquement, permet de calculer simplement l'effet, sur les degrés de liberté internes de l'atome A (qui sont traités quantiquement), d'une collision avec un atome B (qui est par exemple un atome de gaz rare dans l'état fondamental). On peut en effet montrer que, par suite des forces de Van der Waals (*cf.* Complément C_{XI}) s'exerçant entre les deux atomes, l'atome A est soumis à une perturbation

W agissant sur ses degrés de liberté internes et donnée par :

$$W = \frac{C}{r^6} J_u^2$$

où C est une constante, r la distance entre les deux atomes, J_u la composante du moment cinétique $\mathbf{J}$ de l'atome A sur l'axe OM qui joint les deux atomes.

a. Exprimer W en fonction de $C, b, v, t, J_z, J_\pm = J_x \pm iJ_y$. On introduira le paramètre sans dimension $\tau = vt/b$.

b. On suppose qu'il n'y a pas de champ magnétique extérieur, de sorte que les trois états $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ de l'atome A ont même énergie.

Avant la collision, c'est-à-dire à $t = -\infty$, l'atome A se trouve dans le niveau $|-1\rangle$. En utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre, calculer la probabilité $\mathscr{P}_{-1,+1}$ de trouver, après la collision (c'est-à-dire à $t = +\infty$), l'atome A dans le niveau $|+1\rangle$. Discuter les variations de $\mathscr{P}_{-1,+1}$ avec b et v. Calculer de même $\mathscr{P}_{-1,0}$.

c. On suppose maintenant qu'il y a un champ statique $\mathbf{B}_0$ parallèle à Oz, de sorte que les trois états $|M\rangle$ ont une énergie supplémentaire $M\hbar\omega_0$ (effet Zeeman), où ω_0 est la pulsation de Larmor dans le champ $\mathbf{B}_0$.

α. Avec les champs magnétiques usuels ($\mathbf{B}_0 \sim 10^2$ gauss), on a $\omega_0 \simeq 10^9$ rad.sec^{-1} ; par ailleurs b est de l'ordre de 5 Å, v de l'ordre de 5×10^2 m.sec^{-1}. Montrer que, dans ces conditions, les résultats de la question b précédente demeurent valables.

β. Sans entrer dans le détail des calculs, expliquer ce qui se passerait pour des valeurs beaucoup plus élevées de B_0. A partir de quelle valeur de ω_0, b et v ayant les valeurs indiquées en α, les résultats de b ne seraient-ils plus valables ?

d. Sans entrer dans le détail des calculs, chercher comment il faudrait s'y prendre pour calculer les probabilités de désorientation $\mathscr{P}_{-1,+1}$ et $\mathscr{P}_{-1,0}$ pour un atome A plongé dans un gaz d'atomes B en équilibre thermodynamique à la température T, et contenant un nombre n d'atomes par unité de volume suffisamment petit pour que l'on puisse n'envisager que des collisions binaires.

N.B. : On donne $\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau (1+\tau^2)^{-4} = 5\pi/16$

9. Relaxation de spins par collisions sur les parois

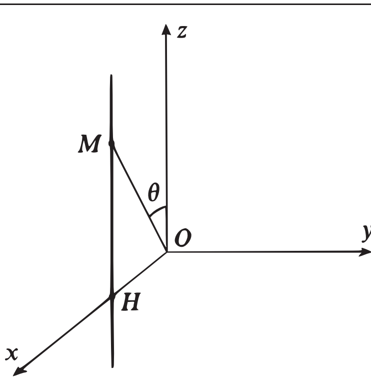


FIGURE *1*

Cet exercice utilise les résultats du Complément E_{XIII}. On considère $\mathcal{N}$ particules de spin 1/2, de rapport gyromagnétique γ, plongées dans un champ statique $\mathbf{B}_0$ (on pose $\omega_0 = -\gamma B_0$). Ces particules sont enfermées dans une cellule sphérique de rayon R. Chacune d'elles rebondit sans cesse d'une paroi à l'autre. Le temps moyen entre deux collisions avec la paroi subies par la même particule est appelé "temps de vol" τ_v. Pendant ce temps, la particule ne "voit" que le champ $\mathbf{B}_0$. Lors d'une collision avec la paroi, chaque particule reste adsorbée sur la surface pendant un temps moyen τ_a (on a $\tau_a \ll \tau_v$) et elle "voit" alors, en plus de $\mathbf{B}_0$, un champ magnétique microscopique constant $\mathbf{b}$, dû aux impuretés paramagnétiques contenues dans la paroi. La direction de $\mathbf{b}$ varie aléatoirement d'une collision à l'autre, l'amplitude moyenne de $\mathbf{b}$ étant notée b_0.

a. Quel est le temps de corrélation de la perturbation vue par les spins ? Justifier physiquement la forme suivante que l'on prendra pour la fonction de corrélation des composantes du champ microscopique $\mathbf{b}$:

$$\overline{b_x(t)b_x(t-\tau)} = \frac{1}{3}\, b_0^2\, \frac{\tau_a}{\tau_v}\, \mathrm{e}^{-\tau/\tau_a}$$

et des expressions analogues pour les composantes sur Oy et Oz, tous les termes croisés $\overline{b_x(t)b_y(t-\tau)}$... étant nuls.

b. Soit $\mathcal{M}_z$ la composante, sur l'axe Oz défini par le champ $\mathbf{B}_0$, de l'aimantation macroscopique des $\mathcal{N}$ spins. Montrer que, sous l'effet des collisions avec la paroi, $\mathcal{M}_z$ "relaxe" avec une constante de temps T_1 :

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{M}_z}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathcal{M}_z}{T_1}$$

(T_1 est appelé temps de relaxation longitudinale). Calculer T_1 en fonction de γ, B_0, τ_a, τ_v, b_0.

c. Montrer que l'étude des variations de T_1 avec B_0 permet d'atteindre expérimentalement le temps moyen d'adsorption τ_a.

d. On dispose de plusieurs cellules de rayons R différents construites avec le même matériau. Comment, à partir de mesures de T_1, pourrait-on déterminer expérimentalement l'amplitude moyenne b_0 du champ microscopique régnant au niveau de la paroi ?

10. Absorption de rayonnement par un système de plusieurs particules formant un état lié. Effet Doppler. Energie de recul. Effet Mössbauer

Dans le Complément A_{XIII}, on s'intéresse à l'absorption de rayonnement par une particule chargée attirée par un centre O fixe (modèle d'atome d'hydrogène dont le noyau serait infiniment lourd). Dans cet exercice, on étudie une situation plus réaliste où le rayonnement incident est absorbé par un système de plusieurs particules de masses finies interagissant entre elles et formant un état lié. On étudie ainsi l'effet, sur le phénomène d'absorption, des degrés de liberté du centre de masse du système. Les phénomènes physiques étudiés dans cet exercice seront traités plus en détail dans le Complément A_{XIX}.

I-Absorption de rayonnement par un atome d'hydrogène libre. Effet Doppler. Energie de recul

Soient $\mathbf{R}_1$ et $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{R}_2$ et $\mathbf{P}_2$ les observables position et impulsion de deux particules (1) et (2), de masses m_1 et m_2, de charges q_1 et q_2 opposées (atome d'hydrogène). Soient $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$, $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{P}_G$ les observables position et impulsion de la particule relative et du centre de masse (*cf.* Chap. VII, § B), $M = m_1 + m_2$ la masse totale, $m = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ la masse réduite. L'hamiltonien H_0 du système s'écrit :

$$H_0 = H_e + H_i \tag{1}$$

où :

$$H_e = \frac{1}{2M}\mathbf{P}_G^2 \tag{2}$$

est l'énergie cinétique de translation de l'atome supposé libre (degrés de liberté “externes”) et où H_i (qui ne dépend que de $\mathbf{R}$ et $\mathbf{P}$) décrit l'énergie interne de l'atome (degrés de liberté “internes”). On désigne par $|\mathbf{K}\rangle$ les états propres de H_e, de valeurs propres $\hbar^2\mathbf{K}^2/2M$, et l'on ne s'intéresse qu'à deux états propres de H_i, $|\chi_a\rangle$ et $|\chi_b\rangle$, d'énergies E_a et E_b ($E_b > E_a$). On pose :

$$E_b - E_a = \hbar\omega_0 \tag{3}$$

a. Quelle énergie faut-il fournir à l'atome pour le faire passer de l'état $|\mathbf{K};\chi_a\rangle$ (atome dans l'état $|\chi_a\rangle$ avec une impulsion globale $\hbar\mathbf{K}$), à l'état $|\mathbf{K}';\chi_b\rangle$?

b. L'atome précédent interagit avec une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, de pulsation $\omega = ck$, polarisée le long du vecteur unitaire $\mathbf{e}$ perpendiculaire à $\mathbf{k}$; le potentiel vecteur correspondant $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ s'écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \mathcal{A}_0\,\mathbf{e}\,\mathrm{e}^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \text{c.c.} \tag{4}$$

où $\mathcal{A}_0$ est une constante. Le terme prépondérant de l'hamiltonien d'interaction entre cette onde plane et le système des deux particules s'écrit (*cf.* Complément A_{XIII}, § 1-b) :

$$W(t) = -\sum_{i=1}^{2}\frac{q_i}{m_i}\mathbf{P}_i\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R}_i,t) \tag{5}$$

Exprimer $W(t)$ en fonction de $\mathbf{R}$, $\mathbf{P}$, $\mathbf{R}_G$, $\mathbf{P}_G$, m, M et q (on posera $q_1 = -q_2 = q$) et montrer que, dans l'approximation dipolaire électrique qui consiste à négliger $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ (mais non $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_G$) devant 1, on a :

$$W(t) = W\,\mathrm{e}^{-i\omega t} + W^\dagger\,\mathrm{e}^{i\omega t} \tag{6}$$

où :

$$W = -\frac{q\mathcal{A}_0}{m}\,\mathbf{e}\cdot\mathbf{P}\;\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_G} \tag{7}$$

c. Montrer que l'élément de matrice de W entre l'état $|\mathbf{K};\chi_a\rangle$ et l'état $|\mathbf{K}';\chi_b\rangle$ n'est différent de zéro que s'il existe une certaine relation entre $\mathbf{K}$, $\mathbf{k}$, $\mathbf{K}'$ que l'on précisera et que l'on interprètera en termes de conservation de l'impulsion globale lors de l'absorption d'un photon incident par l'atome.

d. En déduire que si l'atome dans l'état $|\mathbf{K}; \chi_a\rangle$ est irradié par l'onde plane (4), la résonance se produit lorsque l'énergie $\hbar\omega$ des photons associés à l'onde incidente diffère de l'énergie $\hbar\omega_0$ de la transition atomique $|\chi_a\rangle \to |\chi_b\rangle$ d'une quantité δ que l'on exprimera en fonction de $\hbar$, ω_0, $\mathbf{K}$, $\mathbf{k}$, M, c (δ étant un terme correctif, on remplacera, dans l'expression de δ, ω par ω_0). Montrer que δ est une somme de deux termes dont l'un, δ_1, dépend de $\mathbf{K}$ et de l'angle entre $\mathbf{K}$ et $\mathbf{k}$ (effet Doppler) et l'autre, δ_2, est indépendant de $\mathbf{K}$. Interpréter physiquement δ_1 et δ_2 (on montrera que δ_2 est l'énergie cinétique de recul de l'atome lorsque, étant initialement immobile, il absorbe un photon résonnant).

Montrer que δ_2 est négligeable devant δ_1 lorsque $\hbar\omega_0$ est de l'ordre de 10 eV (domaine de la physique atomique) ; on prendra pour M une masse de l'ordre de celle du proton ($Mc^2 \simeq 10^9$ eV) et pour $|\mathbf{K}|$ une valeur correspondant à une vitesse d'agitation thermique à $T = 300° \ K$. En serait-il de même $\hbar\omega_0$ était de l'ordre de 10^5 eV (domaine de la physique nucléaire) ?

II-Absorption sans recul de rayonnement par un noyau vibrant autour de sa position d'équilibre dans un cristal. Effet Mössbauer

Le système étudié est maintenant un noyau de masse M vibrant à la pulsation Ω autour de sa position d'équilibre dans un réseau cristallin (modèle d'Einstein ; *cf.* Complément A_V, § 2). On désigne toujours par $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{P}_G$ la position et l'impulsion du centre de masse de ce noyau. L'énergie de vibration du noyau est décrite par l'hamiltonien :

$$H_e = \frac{1}{2M}\mathbf{P}_G^2 + \frac{1}{2}M\Omega^2(X_G^2 + Y_G^2 + Z_G^2) \tag{8}$$

qui est celui d'un oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions. On désigne par $|\psi_{n_x,n_y,n_z}\rangle$ l'état propre de H_e de valeur propre $(n_x+n_y+n_z+3/2)\hbar\Omega$. En plus de ces degrés de liberté externes, le noyau possède des degrés de liberté internes auxquels sont associées des observables qui commutent toutes avec $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{P}_G$. Soit H_i l'hamiltonien qui décrit l'énergie interne du noyau. Comme plus haut, on s'intéresse à deux états propres de H_i, $|\chi_a\rangle$ et $|\chi_b\rangle$, d'énergies E_a et E_b et l'on pose $\hbar\omega_0 = E_b - E_a$; $\hbar\omega_0$ tombant dans le domaine des rayons γ, on a bien sûr :

$$\omega_0 \gg \Omega \tag{9}$$

e. Quelle énergie faut-il fournir au noyau pour le faire passer de l'état $|\psi_{0,0,0}; \chi_a\rangle$ (noyau dans l'état de vibration défini par les nombres quantiques $n_x = 0$, $n_y = 0$, $n_z = 0$ et dans l'état interne $|\chi_a\rangle$) à l'état $|\psi_{n,0,0}; \chi_b\rangle$?

f. Le noyau précédent est irradié par une onde électromagnétique du type de celle définie en (4), dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est parallèle à Ox. On peut montrer que, dans l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien d'interaction du noyau avec cette onde plane (responsable de l'absorption du rayonnement γ) s'écrit comme en (6), avec :

$$W = \mathcal{A}_0 \, S_i(k) \, \mathrm{e}^{ikX_G} \tag{10}$$

$S_i(k)$ étant un opérateur qui agit sur les degrés de liberté internes et, par suite, commute avec $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{P}_G$. On pose $s(k) = \langle\chi_b|S_i(k)|\chi_a\rangle$.

Le noyau est initialement dans l'état $|\psi_{0,0,0}; \chi_a\rangle$. Montrer que, sous l'effet de l'irradiation par l'onde plane incidente, il apparaît une résonance chaque fois que $\hbar\omega$

coïncide avec l'une des énergies calculées en e, l'intensité de la résonance correspondante étant proportionnelle à $|s(k)|^2|\langle\psi_{n,0,0}|\mathrm{e}^{ikX_G}|\psi_{0,0,0}\rangle|^2$, où k a une valeur que l'on précisera. Montrer d'ailleurs que la condition (9) permet de remplacer, dans l'expression précédente donnant l'intensité de la résonance, k par $k_0 = \omega_0/c$.

g. On pose :

$$\pi_n(k_0) = |\langle\varphi_n|\mathrm{e}^{ik_0X_G}|\varphi_0\rangle|^2 \tag{11}$$

où les états $|\varphi_n\rangle$ sont les états propres d'un oscillateur harmonique à une dimension de position X_G, de masse M, de pulsation Ω.

α. Calculer $\pi_n(k_0)$ en fonction de $\hbar$, M, Ω, k_0, n (voir aussi l'exercice 7 du Complément M_V). On posera $\xi = \frac{\hbar^2k_0^2}{2M}/\hbar\Omega$. On pourra par exemple établir une relation de récurrence entre $\langle\varphi_n|\mathrm{e}^{ik_0X_G}|\varphi_0\rangle$ et $\langle\varphi_{n-1}|\mathrm{e}^{ik_0X_G}|\varphi_0\rangle$ et exprimer tous les $\pi_n(k_0)$ en fonction de $\pi_0(k_0)$ que l'on calculera directement à partir de la fonction d'onde de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. Montrer que les $\pi_n(k_0)$ sont donnés par une loi de Poisson.

β. Vérifier que $\sum\limits_{n=0}^{\infty}\pi_n(k_0) = 1$

γ. Montrer que $\sum\limits_{n=0}^{\infty} n\hbar\Omega\,\pi_n(k_0) = \hbar^2\omega_0^2/2Mc^2$

h. On suppose que $\hbar\Omega \gg \hbar^2\omega_0^2/2Mc^2$, c'est-à-dire que l'énergie de vibration du noyau est très supérieure à l'énergie de recul (liaisons cristallines très rigides). Montrer que le spectre d'absorption du noyau est essentiellement constitué d'une seule raie de pulsation ω_0. Cette raie est appelée raie d'absorption sans recul. Justifier cette dénomination. Pourquoi y a-t-il disparition de l'effet Doppler ?

i. On suppose au contraire que $\hbar\Omega \ll \hbar^2\omega_0^2/2Mc^2$ (liaisons cristallines très faibles). Montrer que le spectre d'absorption du noyau est constitué d'un très grand nombre de raies équidistantes dont le barycentre (obtenu en pondérant l'abscisse de chaque raie par son intensité relative) coïncide avec la position de la raie d'absorption du noyau s'il était libre et initialement immobile. Quel est l'ordre de grandeur de la largeur de ce spectre (dispersion des raies autour de leur barycentre) ? Montrer ainsi que l'on retrouve les résultats de la première partie à la limite $\Omega \to 0$.

REFERENCES

Exercice 3 :

Références : cours de Brossel dans (15.2).

Exercice 5 :

Références : voir Townes et Schawlow (12.10), Chap. 10, § 9.

Exercice 6 :

Références : voir Wilson (16.34).

Exercice 9 :

Références : voir Abragam (14.1), Chap. VIII ; Slichter (14.2), Chap. 5.

Exercice 10 :

Références : voir De Benedetti (16.23) ; Valentin (16.1), annexe XV.

Chapitre XIV

Systèmes de particules identiques

A		**Position du problème**	**1436**
	A-1	Particules identiques : définition	1436
	A-2	Particules identiques en mécanique classique	1436
	A-3	Particules identiques en mécanique quantique : difficultés d'application des postulats généraux	1437
B		**Opérateurs de permutation**	**1442**
	B-1	Systèmes de deux particules	1442
	B-2	Systèmes d'un nombre quelconque de particules	1446
C		**Le postulat de symétrisation**	**1451**
	C-1	Enoncé du postulat	1451
	C-2	Suppression de la dégénérescence d'échange	1452
	C-3	Construction des kets physiques	1452
	C-4	Application des autres postulats	1457
D		**Discussion physique**	**1460**
	D-1	Différences entre bosons et fermions. Principe d'exclusion de Pauli	1460
	D-2	Effet de l'identité des particules sur le calcul des prévisions physiques	1463

Nous avons énoncé au Chapitre III les postulats de la mécanique quantique non relativiste, et nous avons précisé au Chapitre IX ceux qui concernent les degrés de liberté de spin. Nous allons voir ici (§ A) qu'en réalité ces postulats ne sont pas suffisants lorsqu'il s'agit de systèmes comprenant plusieurs particules identiques, car leur application conduit dans ce cas à des ambiguïtés dans les prévisions physiques. Pour éliminer ces ambiguïtés, il est nécessaire d'introduire un nouveau postulat, concernant uniquement la description quantique des systèmes de particules identiques ; nous énoncerons ce postulat au § C, et en discuterons les implications physiques au § D. Auparavant cependant (§ B), nous définirons et étudierons les opérateurs de permutation, qui facilitent considérablement les raisonnements et les calculs.

A. Position du problème

A-1. Particules identiques : définition

On dit que deux particules sont identiques si toutes leurs propriétés intrinsèques (masse, spin, charge, etc. . .) sont exactement les mêmes : aucune expérience ne permet de privilégier l'une par rapport à l'autre. Ainsi, tous les électrons de l'univers sont identiques, de même que tous les protons et que tous les atomes d'hydrogène ; par contre, un électron et un positron ne sont pas identiques car, bien qu'ils aient même masse et même spin, ils diffèrent par la charge électrique.

On déduit de cette définition une conséquence importante : lorsqu'un système physique contient deux particules identiques, rien n'est changé dans ses propriétés et son évolution si l'on échange les rôles de ces deux particules.

Remarque:

Notons bien que la définition précédente est indépendante des conditions expérimentales dans lesquelles on se place : même si, dans une expérience donnée, on ne mesure pas la charge des particules, un électron et un positron ne seront jamais traités comme des particules identiques.

A-2. Particules identiques en mécanique classique

En mécanique classique, la présence de particules identiques dans un système ne pose aucun problème spécifique : il s'agit simplement d'un cas particulier qui se traite comme le cas général. Chaque particule se déplace sur une trajectoire bien définie, ce qui permet de la différencier des autres et de la "suivre" au cours de l'évolution du système.

Pour préciser ce point, considérons un système de deux particules identiques. A l'instant initial t_0, l'état physique du système est défini par la donnée de la position et de la vitesse de chacune des deux particules ; nous noterons ces données initiales $\{\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0\}$ et $\{\mathbf{r}'_0, \mathbf{v}'_0\}$. Pour décrire cet état physique et calculer son évolution, on numérote les deux particules : $\mathbf{r}_1(t)$ et $\mathbf{v}_1(t)$ désigneront la position et la vitesse de la particule (1) au temps t, $\mathbf{r}_2(t)$ et $\mathbf{v}_2(t)$ celles de la particule (2). Contrairement à ce qui se passerait s'il s'agissait de deux particules de natures différentes, cette numérotation n'a pas de base physique. Il s'ensuit que l'état physique initial que nous venons de définir peut a priori être décrit par deux "états mathématiques" différents ; on peut en effet poser, soit :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1(t_0) &= \mathbf{r}_0 \quad \mathbf{r}_2(t_0) = \mathbf{r}'_0 \\ \mathbf{v}_1(t_0) &= \mathbf{v}_0 \quad \mathbf{v}_2(t_0) = \mathbf{v}'_0 \end{aligned} \tag{A-1}$$

soit au contraire :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1(t_0) &= \mathbf{r}'_0 \quad \mathbf{r}_2(t_0) = \mathbf{r}_0 \\ \mathbf{v}_1(t_0) &= \mathbf{v}'_0 \quad \mathbf{v}_2(t_0) = \mathbf{v}_0 \end{aligned} \tag{A-2}$$

Etudions maintenant l'évolution du système. Supposons que la solution des équations du mouvement définie par les conditions initiales (A-1) s'écrive :

$$\mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}(t) \quad \mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}'(t) \tag{A-3}$$

où $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{r}'(t)$ sont deux fonctions vectorielles. Le fait que les deux particules soient identiques implique que rien n'est changé dans le système si l'on intervertit leurs rôles ; par conséquent, la fonction de Lagrange $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2)$ ou la fonction de Hamilton $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ sont invariantes dans l'échange des indices 1 et 2. Il s'ensuit que la solution des équations du mouvement correspondant à l'état initial (A-2) est nécessairement :

$$\mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}'(t) \quad \mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}(t) \tag{A-4}$$

où les fonctions $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{r}'(t)$ sont les mêmes qu'en (A-3).

Les deux descriptions mathématiques possibles de l'état physique considéré sont donc parfaitement équivalentes, puisqu'elles conduisent aux mêmes prévisions physiques : la particule qui est partie à l'instant t_0 de $\{\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0\}$ se trouve au temps t en $\mathbf{r}(t)$ avec la vitesse $\mathbf{v}(t) = \mathrm{d}\mathbf{r}/\mathrm{d}t$, et celle qui est partie de $\{\mathbf{r}'_0, \mathbf{v}'_0\}$ se trouve en $\mathbf{r}'(t)$ avec la vitesse $\mathbf{v}'(t) = \mathrm{d}\mathbf{r}'/\mathrm{d}t$ (Fig. 1). Dans ces conditions, il suffit de choisir à l'instant initial l'un quelconque des deux "états mathématiques" possibles, et d'ignorer l'existence de l'autre ; on traite ainsi le système comme si les deux particules étaient en fait de natures différentes. Les numéros (1) et (2), que l'on affecte arbitrairement à l'instant t_0, se comportent ensuite comme des propriétés intrinsèques qui distingueraient les deux particules : comme on peut suivre chaque particule de proche en proche le long de sa trajectoire (flèches de la Fig. 1), on peut à chaque instant savoir où est la particule numérotée (1) et où est la particule (2).

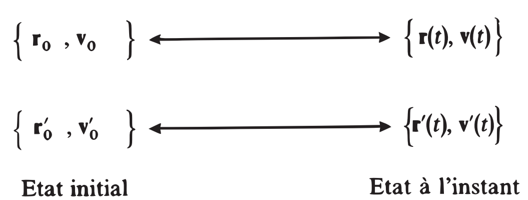


FIGURE *1 – Position et vitesse de chacune des deux particules à l'instant initial et à l'instant t.*

A-3. Particules identiques en mécanique quantique : difficultés d'application des postulats généraux

A-3-a. Discussion qualitative sur un premier exemple simple

La situation apparaît d'emblée comme radicalement différente en mécanique quantique, puisque les particules n'ont plus de trajectoire définie. Même si, à l'instant initial t_0, les paquets d'ondes associés aux deux particules identiques sont complètement séparés dans l'espace, leur évolution ultérieure peut les amener à s'enchevêtrer ; on "perd alors la trace" des particules : lorsqu'on détecte une particule dans une région de l'espace où toutes deux ont une probabilité de présence non nulle, on n'a aucun moyen de savoir si la particule détectée est celle qui a été numérotée (1) ou celle qui a été numérotée (2). Sauf cas particuliers où, par exemple, les deux paquets d'ondes ne se recouvrent jamais, la numérotation des deux particules devient ambiguë lorsqu'on effectue une mesure de leur position : en effet, comme

nous allons le voir, il existe plusieurs “chemins” distincts qui conduisent le système de son état initial à l’état trouvé lors de la mesure.

Pour préciser ce point sur un exemple concret, imaginons une collision entre deux particules identiques, dans le repère lié à leur centre de masse (Fig. 2). Avant la collision, on a deux paquets d’ondes nettement séparés se dirigeant l’un vers l’autre (Fig. 2a), et l’on peut convenir par exemple de désigner par (1) la particule de gauche et par (2) celle de droite. Pendant la collision (Fig. 2b), les deux paquets d’ondes se recouvrent. Après la collision, la région de l’espace dans laquelle la probabilité de présence des deux particules est non nulle[1] a l’allure d’une couronne sphérique dont le rayon croît au cours du temps (Fig. 2c). Imaginons qu’un détecteur placé dans la direction faisant l’angle θ avec la vitesse initiale du paquet d’ondes (1) détecte une particule ; on est alors sûr (conservation de l’impulsion au cours de la collision) que l’autre particule s’éloigne dans la direction opposée. Il est cependant impossible de savoir si la particule détectée en D est celle qui était numérotée initialement (1) ou celle qui était numérotée (2) : ainsi deux “chemins” différents peuvent avoir été suivis par le système depuis l’état initial représenté sur la Figure 2a jusqu’à l’état final trouvé lors de la mesure. Ces deux chemins sont schématisés sur les Figures 3a et 3b ; rien ne permet de déterminer lequel a été effectivement suivi.

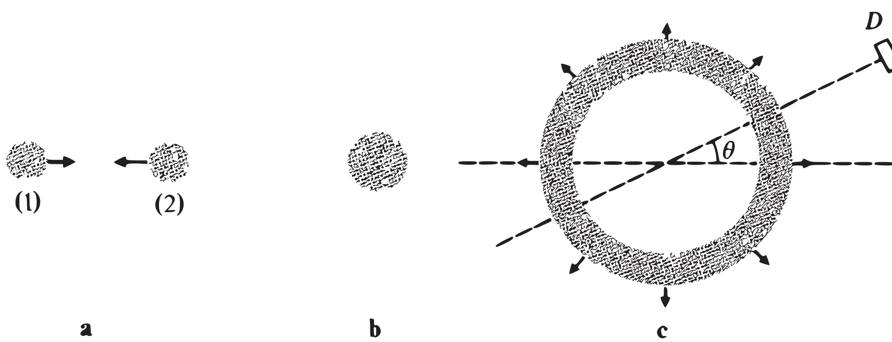


Figure *2 – Collision entre deux particules identiques dans le repère du centre de masse : représentation schématique de la fonction d’onde des deux particules. Avant la collision (fig. a), les deux paquets d’ondes qui se dirigent l’un vers l’autre sont nettement séparés et on peut leur affecter des numéros. Pendant la collision (fig. b), les deux paquets d’ondes se recouvrent. Après la collision (fig. c), la probabilité de présence des deux particules est non -nulle dans une région ayant l’allure d’une couronne sphérique dont le rayon croît au cours du temps. Comme les deux particules sont identiques il est impossible, lorsqu’on détecte une particule en D, de savoir auquel des paquets d’ondes, (1) ou (2), elle était associée avant la collision.*

C’est alors qu’apparaît en mécanique quantique une difficulté fondamentale, lors de l’application des postulats du Chapitre III. Pour calculer la probabilité d’un résultat de mesure, il faut connaître les vecteurs d’état finals associés à ce résultat.

1. La fonction d’onde des deux particules dépend de six variables (les composantes des coordonnées $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ des deux particules), et ne se représente pas aisément à trois dimensions. La Figure 2 est donc très schématique : les régions grisées sont celles dans lesquelles doivent se trouver $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ pour que la fonction d’onde prenne des valeurs notables.

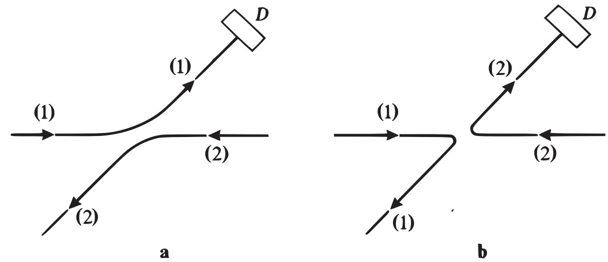


FIGURE *3 – Représentation schématique des deux types de "chemins" qui ont pu être suivis par le système depuis l'état initial jusqu'à l'état trouvé lors de la mesure ; comme les deux particules sont identiques, rien ne permet de déterminer le chemin qui a été effectivement suivi.*

Ici, on peut en écrire deux qui correspondent respectivement aux chemins des Figures 3a et 3b. Ces deux kets sont distincts (ils sont même orthogonaux). Pourtant, ils sont associés à un seul et même état physique, puisqu'il est impossible d'envisager une mesure plus complète qui permette de les distinguer. Dans ces conditions, faut-il donc calculer la probabilité en choisissant le chemin 3-a ou le chemin 3-b ? On pourrait également envisager de tenir compte à la fois des deux chemins possibles suivis par le système ; faut-il alors prendre la somme des probabilités qui leur sont associées, ou au contraire additionner les amplitudes de probabilité (et, dans ce cas, avec quel signe) ? On conçoit aisément, et nous le vérifierons plus loin, que ces diverses possibilités conduisent à des prévisions physiques différentes.

La réponse aux questions précédentes sera donnée au § D, une fois que nous aurons énoncé le postulat de symétrisation. Avant d'aller plus loin, étudions un autre exemple, qui permet de bien comprendre les difficultés liées au fait que les deux particules sont identiques.

A-3-b. Origine des difficultés : dégénérescence d'échange

Dans l'exemple précédent, nous avons considéré deux paquets d'ondes qui, initialement, ne se recouvrent pas, ce qui permet d'affecter arbitrairement à chacun d'entre eux un numéro, (1) ou (2). Des ambiguïtés sont cependant apparues lorsque nous avons cherché à déterminer le ket mathématique associé à un résultat donné pour une mesure de position. En fait, la même difficulté existe également pour le choix du ket mathématique décrivant l'état physique initial. Ce type de difficulté est lié à la notion de "dégénérescence d'échange", que nous allons introduire dans ce paragraphe. Pour simplifier les raisonnements, nous allons tout d'abord prendre un exemple différent du précédent, de façon à nous limiter à un espace de dimension finie. Nous généraliserons ensuite la notion de dégénérescence d'échange en montrant qu'elle s'applique à tous les systèmes quantiques comprenant des particules identiques.

α. *Dégénérescence d'échange pour un système de deux spins 1/2*

Considérons un système constitué de deux particules identiques de spin 1/2, et limitons-nous à l'étude de ses degrés de liberté de spin. Comme au § A-2, nous

distinguerons l'état physique du système et sa description mathématique (ket dans l'espace des états).

Il semble naturel de penser que, si l'on a fait une mesure complète sur chacun des deux spins, on connaît parfaitement l'état physique du système global. Nous supposerons ici que la composante suivant Oz de l'un d'eux vaut $+\hbar/2$, celle de l'autre $-\hbar/2$ (ceci est l'équivalent pour les deux spins de la donnée de $\{\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0\}$ et $\{\mathbf{r}'_0, \mathbf{v}'_0\}$ au § A-2).

Pour décrire mathématiquement le système, nous numérotons les particules : $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ désignent les deux observables de spin, et $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2>\}$ (où ε_1 et ε_2 peuvent être égaux à $+$ ou $-$) est la base orthonormée de l'espace des états formée des kets propres communs à S_{1z} (valeur propre $\varepsilon_1\hbar/2$) et S_{2z} (valeur propre $\varepsilon_2\hbar/2$). De même qu'en mécanique classique deux "états mathématiques" différents pouvaient être associés au même état physique, de même ici l'état physique envisagé peut a priori être décrit par l'un ou l'autre des deux kets orthogonaux :

$$|\varepsilon_1 = + \, , \; \varepsilon_2 = - > \qquad \text{(A-5a)}$$

$$|\varepsilon_1 = - \, , \; \varepsilon_2 = + > \qquad \text{(A-5b)}$$

Ces deux kets engendrent un sous-espace à deux dimensions dont les vecteurs normés sont de la forme :

$$\alpha|+,-> \; + \beta|-,+> \qquad \text{(A-6)}$$

avec :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \qquad \text{(A-7)}$$

Par suite du principe de superposition, tous les kets mathématiques (A-6) sont susceptibles de représenter le même état physique que (A-5a) ou (A-5b) (un spin pointant vers le haut, l'autre vers le bas). On dit alors qu'il y a *dégénérescence d'échange*.

La dégénérescence d'échange entraîne des difficultés fondamentales car l'application des postulats du Chapitre III aux divers kets (A-6) peut conduire à des prévisions physiques qui dépendent du ket choisi. Cherchons par exemple la probabilité de trouver les composantes des deux spins suivant Ox égales toutes deux à $+\hbar/2$. A ce résultat de mesure est associé un seul ket de l'espace des états de spin ; ce ket s'écrit, d'après la formule (A-20) du Chapitre IV :

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}[|\varepsilon_1 = + > + |\varepsilon_1 = - >] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}[|\varepsilon_2 = + > + |\varepsilon_2 = - >] \\ &\qquad = \frac{1}{2}[|+,+> + |-,+> + |+,-> + |-,->] \end{aligned} \qquad \text{(A-8)}$$

Par conséquent, la probabilité cherchée vaut pour le vecteur (A-6) :

$$\left|\frac{1}{2}(\alpha + \beta)\right|^2 \qquad \text{(A-9)}$$

Cette probabilité dépend effectivement des coefficients α et β. On ne peut donc pas envisager de décrire l'état physique étudié par l'ensemble des kets (A-6), ni par n'importe lequel d'entre eux choisi au hasard ; il faudra lever la dégénérescence d'échange, c'est-à-dire indiquer sans ambiguïté lequel des kets (A-6) on doit utiliser.

Remarque:

Dans l'exemple précédent, la dégénérescence d'échange ne se manifeste que pour l'état initial ; ceci tient au fait qu'on a pris la même valeur pour les composantes des deux spins dans l'état final. Dans le cas général (par exemple, si le résultat de mesure correspond à deux valeurs propres différentes de S_x), la dégénérescence d'échange interviendrait à la fois pour l'état initial et pour l'état final.

β. *Généralisation*

Les difficultés liées à la dégénérescence d'échange se présentent dans l'étude de tous les systèmes comprenant un nombre quelconque N de particules identiques $(N > 1)$.

Prenons par exemple un système de trois particules. A chacune des trois particules, prise isolément, sont associés un espace des états et des observables agissant dans cet espace. On est ainsi amené à numéroter les particules : $\mathcal{E}(1)$, $\mathcal{E}(2)$ et $\mathcal{E}(3)$ désigneront les trois espaces d'états à une particule, et les observables correspondantes seront affectées des mêmes indices. L'espace des états du système des trois particules est le produit tensoriel :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2) \otimes \mathcal{E}(3) \tag{A-10}$$

Considérons maintenant une observable $B(1)$ définie initialement dans $\mathcal{E}(1)$. Nous allons supposer que $B(1)$ constitue à elle seule un E.C.O.C dans $\mathcal{E}(1)$ [ou que $B(1)$ désigne en réalité plusieurs observables formant un E.C.O.C.]. Le fait que les trois particules soient identiques implique que les observables $B(2)$ et $B(3)$ existent, et qu'elles constituent des E.C.O.C. dans $\mathcal{E}(2)$ et $\mathcal{E}(3)$ respectivement. $B(1)$, $B(2)$ et $B(3)$ ont même spectre, $\{b_n; n = 1, 2, \ldots\}$. A partir des bases que définissent ces trois observables dans $\mathcal{E}(1)$, $\mathcal{E}(2)$ et $\mathcal{E}(3)$, on peut construire, par produit tensoriel, une base orthonormée de $\mathcal{E}$, que nous noterons :

$$|1 : b_i \ ; \ 2 : b_j \ ; \ 3 : b_k > \quad ; \quad i, j, k = 1, 2, \tag{A-11}$$

Les kets $|1 : b_i \ ; \ 2 : b_j \ ; \ 3 : b_k >$ sont les vecteurs propres communs aux prolongements dans $\mathcal{E}$ de $B(1)$, $B(2)$ et $B(3)$, avec les valeurs propres respectives b_i, b_j et b_k.

Le fait que les trois particules soient identiques ne permet pas de mesurer $B(1)$ ou $B(2)$ ou $B(3)$, puisque la numérotation n'a aucune base physique ; on peut par contre mesurer la grandeur physique B sur chacune des trois particules. Supposons qu'une telle mesure ait donné comme résultat les trois valeurs propres différentes b_n, b_p et b_q. La dégénérescence d'échange apparaît alors, puisque l'état du système après cette mesure peut être a priori représenté par n'importe lequel des kets du sous-espace de $\mathcal{E}$ engendré par les six vecteurs de base :

$$\begin{array}{lll} |1 : b_n \ ; \ 2 : b_p \ ; \ 3 : b_q >, & |1 : b_q \ ; \ 2 : b_n \ ; \ 3 : b_p >, & |1 : b_p \ ; \ 2 : b_q \ ; \ 3 : b_n > \\ |1 : b_n \ ; \ 2 : b_q \ ; \ 3 : b_p >, & |1 : b_p \ ; \ 2 : b_n \ ; \ 3 : b_q >, & |1 : b_q \ ; \ 2 : b_p \ ; \ 3 : b_n > \end{array} \tag{A-12}$$

Donc, *une mesure complète sur chacune des particules ne permet pas de déterminer un ket unique* de l'espace des états du système.

Remarque:

L'indétermination due à la dégénérescence d'échange est bien sûr moins importante si deux des valeurs propres trouvées dans la mesure sont égales ; cette indétermination disparaît même dans le cas particulier où les trois résultats sont identiques.

B. Opérateurs de permutation

Avant d'énoncer le postulat supplémentaire qui permet de lever l'indétermination liée à la dégénérescence d'échange, nous allons étudier des opérateurs, définis dans l'espace des états global du système considéré, et dont l'action consiste précisément à permuter les diverses particules de ce système. L'utilisation de ces opérateurs de permutation simplifiera les calculs et les raisonnements des §§ C et D suivants.

B-1. Systèmes de deux particules

B-1-a. Définition de l'opérateur de permutation P_{21}

Considérons un système constitué de deux particules de même spin s. Il n'est pas nécessaire ici que ces deux particules soient identiques ; il suffit que leurs espaces des états individuels soient isomorphes. D'ailleurs, pour éviter que les difficultés liées à au fait que les particules sont identiques ne viennent obscurcir les raisonnements de ce paragraphe, nous allons supposer que les deux particules ne sont effectivement pas identiques, de sorte que les numéros 1 et 2 qui leur sont affectés indiquent leur nature : par exemple, (1) désignera un proton, et (2) un électron.

Choisissons une base $\{|u_i>\}$ dans l'espace des états $\mathcal{E}(1)$ de la particule (1). Comme les deux particules ont même spin, $\mathcal{E}(2)$ est isomorphe à $\mathcal{E}(1)$, et on peut le rapporter à la même base. Par produit tensoriel, on construit dans l'espace des états $\mathcal{E}$ du système la base :

$$\{|1 : u_i \ ; \ 2 : u_j >\} \tag{B-1}$$

L'ordre des vecteurs étant sans importance dans un produit tensoriel, on a :

$$|2 : u_j \ ; \ 1 : u_i > \equiv |1 : u_i \ ; \ 2 : u_j > \tag{B-2}$$

Par contre, notons bien que :

$$|1 : u_j \ ; \ 2 : u_i > \neq |1 : u_i \ ; \ 2 : u_j > \quad \text{si} \quad i \neq j \tag{B-3}$$

L'opérateur de permutation P_{21} est alors défini comme l'opérateur linéaire dont l'action sur les vecteurs de base est donnée par :

$$P_{21}|1 : u_i \ ; \ 2 : u_j > = |2 : u_i \ ; \ 1 : u_j > = |1 : u_j \ ; \ 2 : u_i > \tag{B-4}$$

Son action sur un ket quelconque de $\mathcal{E}$ s'obtient aisément en développant ce ket sur la base (B-1) [2].

2. On peut montrer facilement que l'opérateur P_{21} ainsi défini ne dépend pas de la base $\{|u_i>\}$ choisie.

Remarque:

Si l'on choisit la base formée des états propres communs à l'observable de position $\mathbf{R}$ et à la composante S_z du spin, (B-4) s'écrit :

$$P_{21}|1:\mathbf{r},\ \varepsilon;2:\mathbf{r}',\varepsilon'>=|1:\mathbf{r}',\varepsilon'\ ;\ 2:\mathbf{r},\varepsilon> \tag{B-5}$$

Un ket quelconque $|\psi>$ de l'espace des états $\mathcal{E}$ peut être représenté par un ensemble de $(2s+1)^2$ fonctions de six variables :

$$|\psi>=\sum_{\varepsilon,\varepsilon'}\int \mathrm{d}^3r\ \mathrm{d}^3r'\ \psi_{\varepsilon,\varepsilon'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|1:\mathbf{r},\varepsilon\ ;\ 2:\mathbf{r}',\varepsilon'> \tag{B-6}$$

avec :

$$\psi_{\varepsilon,\varepsilon'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=<1:\mathbf{r},\varepsilon\ ;\ 2:\mathbf{r}',\varepsilon'|\psi> \tag{B-7}$$

On a alors :

$$P_{21}|\psi>=\sum_{\varepsilon,\varepsilon'}\int d^3r\ d^3r'\ \psi_{\varepsilon,\varepsilon'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')|1:\mathbf{r}',\varepsilon'\ ;\ 2:\mathbf{r},\varepsilon> \tag{B-8}$$

En changeant le nom des variables muettes :

$$\begin{aligned}&\varepsilon\leftrightarrow\varepsilon'\\&\mathbf{r}\leftrightarrow\mathbf{r}'\end{aligned} \tag{B-9}$$

on transforme la formule (B-8) en :

$$P_{21}|\psi>=\sum_{\varepsilon,\varepsilon'}\int d^3r\ d^3r'\ \psi_{\varepsilon,\varepsilon'}(\mathbf{r}',\mathbf{r})|1:\mathbf{r},\varepsilon\ ;\ 2:\mathbf{r}',\varepsilon'> \tag{B-10}$$

Par conséquent, les fonctions :

$$\psi'_{\varepsilon,\varepsilon'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=<1:\mathbf{r},\varepsilon\ ;\ 2:\mathbf{r}',\varepsilon'|P_{21}|\psi> \tag{B-11}$$

représentant le ket $|\psi'>=P_{21}|\psi>$ s'obtiennent à partir des fonctions (B-7) repré sentant le ket $|\psi>$ en intervertissant $(\mathbf{r},\varepsilon)$ et $(\mathbf{r}',\varepsilon')$:

$$\psi'_{\varepsilon,\varepsilon'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\psi_{\varepsilon',\varepsilon}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) \tag{B-12}$$

B-1-b. Propriétés de P_{21}

On déduit immédiatement de la définition (B-4) que :

$$(P_{21})^2=1 \tag{B-13}$$

L'opérateur P_{21} est son propre inverse.

On montre facilement que P_{21} est *hermitique* :

$$P_{21}^\dagger=P_{21} \tag{B-14}$$

En effet, les éléments de matrice de P_{21} dans la base $\{|1:u_i\ ;\ 2:u_j>\}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}<1:u_{i'}\ ;\ 2:u_{j'}|P_{21}|1:u_i\ ;\ 2:u_j>&=<1:u_{i'}\ ;\ 2:u_{j'}|1:u_j\ ;\ 2:u_i>\\&=\delta_{i'j}\delta_{j'i}\end{aligned} \tag{B-15}$$

Ceux de $P_{21}^\dagger$ sont par définition :

$$\begin{aligned} < 1 : u_{i'} \ ; \ 2 : u_{j'} | P_{21}^\dagger | 1 : u_i \ ; \ 2 : u_j > &= (< 1 : u_i \ ; \ 2 : u_j | P_{21} | 1 : u_{i'} \ ; \ 2 : u_{j'} >)^* \\ &= (< 1 : u_i \ ; \ 2 : u_j | 1 : u_{j'} \ ; \ 2 : u_{i'} >)^* \\ &= \delta_{ij'} \, \delta_{ji'} \end{aligned} \tag{B-16}$$

Chacun des éléments de matrice de $P_{21}^\dagger$ est donc égal à l'élément de matrice correspondant de P_{21}, ce qui entraîne l'égalité (B-14).

Il découle de (B-13) et (B-14) que P_{21} est également *unitaire* :

$$P_{21}^\dagger P_{21} = P_{21} P_{21}^\dagger = 1 \tag{B-17}$$

B-1-c. Kets symétriques et antisymétriques. Symétriseur et antisymétriseur

D'après (B-14), les valeurs propres de P_{21} sont forcément réelles. Comme, d'après (B-13), leur carré est égal à 1, ces valeurs propres sont simplement $+1$ et -1. Les vecteurs propres de P_{21} associés à la valeur propre $+1$ sont dits *symétriques*, ceux qui correspondent à la valeur propre -1 *antisymétriques* :

$$\begin{aligned} P_{21} |\psi_S > &= |\psi_S > \quad \Longrightarrow |\psi_S > \quad \text{symétrique} \\ P_{21} |\psi_A > &= -|\psi_A > \quad \Longrightarrow |\psi_A > \quad \text{antisymétrique} \end{aligned} \tag{B-18}$$

Considérons alors les deux opérateurs :

$$S = \frac{1}{2}(1 + P_{21}) \tag{B-19a}$$

$$A = \frac{1}{2}(1 - P_{21}) \tag{B-19b}$$

Ces opérateurs sont des *projecteurs*. En effet, (B-13) entraîne que :

$$S^2 = S \tag{B-20a}$$

$$A^2 = A \tag{B-20b}$$

et, de plus, (B-14) permet de montrer que :

$$S^\dagger = S \tag{B-21a}$$

$$A^\dagger = A \tag{B-21b}$$

S et A sont des projecteurs sur des sous-espaces orthogonaux, car d'après (B-13) :

$$SA = AS = 0 \tag{B-22}$$

Ces sous-espaces sont supplémentaires, car les définitions (B-19) donnent :

$$S + A = 1 \tag{B-23}$$

Si $|\psi >$ est un ket quelconque de l'espace des états $\mathcal{E}$, $S|\psi >$ est un ket symétrique et $A|\psi >$ un ket antisymétrique ; on voit en effet facilement, en utilisant encore (B-13), que :

$$\begin{aligned} P_{21} S |\psi > &= S |\psi > \\ P_{21} A |\psi > &= -A |\psi > \end{aligned} \tag{B-24}$$

S et A sont pour cette raison appelés respectivement *symétriseur* et *antisymétriseur*.

Remarque:

On obtient le même ket symétrique en appliquant S à $P_{21}|\psi>$ ou à $|\psi>$ lui-même :

$$SP_{21}|\psi>=S|\psi> \tag{B-25}$$

Pour l'antisymétriseur, on a de même :

$$AP_{21}|\psi>=-A|\psi> \tag{B-26}$$

B-1-d. Transformation des observables par permutation

Considérons une observable $B(1)$ définie initialement dans $\mathcal{E}(1)$ et prolongée ensuite dans $\mathcal{E}$. On peut toujours faire en sorte que la base $\{|u_i>\}$ de $\mathcal{E}(1)$ soit formée de vecteurs propres de $B(1)$ (les valeurs propres correspondantes seront notées b_i). Calculons alors l'action de l'opérateur $P_{21}B(1)P_{21}^\dagger$ sur un ket de base quelconque de $\mathcal{E}$:

$$\begin{aligned} P_{21}B(1)P_{21}^\dagger|1:u_i\ ;\ 2:u_j> &= P_{21}B(1)|1:u_j\ ;\ 2:u_i> \\ &= b_jP_{21}|1:u_j\ ;\ 2:u_i> \\ &= b_j|1:u_i\ ;\ 2:u_j> \end{aligned} \tag{B-27}$$

On obtiendrait le même résultat en appliquant directement l'observable $B(2)$ au ket de base choisi ; par conséquent :

$$P_{21}B(1)P_{21}^\dagger = B(2) \tag{B-28}$$

Le même raisonnement montre que :

$$P_{21}B(2)P_{21}^\dagger = B(1) \tag{B-29}$$

Il existe également dans $\mathcal{E}$ des observables, telles que $B(1)+C(2)$ ou $B(1)C(2)$, qui font intervenir à la fois les deux indices. On a évidemment :

$$P_{21}[B(1)+C(2)]P_{21}^\dagger = B(2)+C(1) \tag{B-30}$$

On trouve de même, en utilisant (B-17) :

$$\begin{aligned} P_{21}B(1)C(2)P_{21}^\dagger &= P_{21}B(1)P_{21}^\dagger P_{21}C(2)P_{21}^\dagger \\ &= B(2)C(1) \end{aligned} \tag{B-31}$$

Ces résultats peuvent être généralisés à toutes les observables de $\mathcal{E}$ qui s'expriment en fonction d'observables du type de $B(1)$ et $C(2)$, et que nous noterons schématiquement $\mathcal{O}(1,2)$:

$$P_{21}\mathcal{O}(1,2)P_{21}^\dagger = \mathcal{O}(2,1) \tag{B-32}$$

$\mathcal{O}(2,1)$ est l'observable obtenue à partir de $\mathcal{O}(1,2)$ en échangeant partout les indices 1 et 2.

Une observable $\mathcal{O}_S(1,2)$ est dite *symétrique* si :

$$\mathcal{O}_S(2,1) = \mathcal{O}_S(1,2) \tag{B-33}$$

D'après (B-32), toute observable symétrique vérifie :

$$P_{21}\mathcal{O}_S(1,2) = \mathcal{O}_S(1,2)P_{21} \tag{B-34}$$

c'est-à-dire :

$$[\mathcal{O}_S(1,2), P_{21}] = 0 \tag{B-35}$$

Les observables symétriques commutent avec l'opérateur de permutation.

B-2. Systèmes d'un nombre quelconque de particules

Dans l'espace des états d'un système constitué de N particules de même spin (que nous supposerons provisoirement de natures différentes), on peut définir $N!$ opérateurs de permutation (dont l'un coïncide avec l'opérateur identité). Si N est supérieur à 2, les propriétés de ces opérateurs sont moins simples que celles de P_{21}. Pour donner une idée des changements qui interviennent lorsque N est supérieur à 2, nous allons étudier sommairement le cas où $N = 3$.

B-2-a. Définition des opérateurs de permutation

Considérons donc un système de trois particules, pas nécessairement identiques, mais ayant même spin. Comme au § B-1-a, on construit par produit tensoriel une base de l'espace des états du système :

$$\{|1 : u_i \ ; \ 2 : u_j \ ; \ 3 : u_k >\} \tag{B-36}$$

Il existe dans ce cas six opérateurs de permutation, que nous noterons :

$$P_{123} \ , \ P_{312} \ , \ P_{231} \ , \ P_{132} \ , \ P_{213} \ , \ P_{321} \tag{B-37}$$

Par définition, l'opérateur P_{npq} (où n, p, q est une permutation quelconque des nombres 1, 2, 3) est l'opérateur linéaire dont l'action sur les vecteurs de base obéit à la formule :

$$P_{npq}|1 : u_i \ ; \ 2 : u_j \ ; \ 3 : u_k >= |n : u_i \ ; \ p : u_j \ ; \ q : u_k > \tag{B-38}$$

Par exemple :

$$\begin{aligned} P_{231}|1 : u_i \ ; \ 2 : u_j \ ; \ 3 : u_k > &= |2 : u_i \ ; \ 3 : u_j \ ; \ 1 : u_k > \\ &= |1 : u_k : 2 : u_i \ ; \ 3 : u_j > \end{aligned} \tag{B-39}$$

P_{123} coïncide donc avec l'opérateur identité. L'action de P_{npq} sur un ket quelconque de l'espace des états s'obtient aisément en développant ce ket sur la base (B-36).

On définirait de façon analogue les $N!$ opérateurs de permutation associés à un système de N particules de même spin.

B-2-b. Propriétés

α. *L'ensemble des opérateurs de permutation constitue un groupe*

On peut le vérifier facilement sur les opérateurs (B-37) :

(i) P_{123} est l'identité.

(*ii*) Le produit de deux opérateurs de permutation est encore un opérateur de permutation. Montrons par exemple que :

$$P_{312}P_{132} = P_{321} \tag{B-40}$$

Pour cela, appliquons le premier membre à un ket de base quelconque :

$$\begin{aligned} P_{312}P_{132}|1:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ 3:u_k> & \\ &= P_{312}|1:u_i\ ;\ 3:u_j\ ;\ 2:u_k> \\ &= P_{312}|1:u_i\ ;\ 2:u_k\ ;\ 3:u_j> \\ &= |3:u_i\ ;\ 1:u_k\ ;\ 2:u_j> \\ &= |1:u_k\ ;\ 2:u_j\ ;\ 3:u_i> \end{aligned} \tag{B-41}$$

L'action de P_{321} conduit effectivement au même résultat :

$$\begin{aligned} P_{321}|1:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ 3:u_k> &= |3:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ 1:u_k> \\ &= |1:u_k\ ;\ 2:u_j\ ;\ 3:u_i> \end{aligned} \tag{B-42}$$

(*iii*) Chaque opérateur de permutation admet un inverse, qui est lui aussi un opérateur de permutation. En raisonnant comme en (*ii*), on vérifie facilement que :

$$\begin{aligned} &P_{123}^{-1} = P_{123}\ ; \quad P_{312}^{-1} = P_{231}\ ; \quad P_{231}^{-1} = P_{312} \\ &P_{132}^{-1} = P_{132}\ ; \quad P_{213}^{-1} = P_{213}\ ; \quad P_{321}^{-1} = P_{321} \end{aligned} \tag{B-43}$$

Notons que *les opérateurs de permutation ne commutent pas entre eux.* Par exemple :

$$P_{132}P_{312} = P_{213} \tag{B-44}$$

ce qui, comparé à (B-40), montre que le commutateur de P_{132} et P_{312} n'est pas nul.

β. *Transpositions. Parité d'un opérateur de permutation*

On appelle *transposition* une permutation qui échange simplement les rôles de deux des particules, sans toucher aux autres. Parmi les opérateurs (B-37), les trois derniers sont des opérateurs de transposition [3]. Les opérateurs de transposition sont hermitiques et chacun d'eux coïncide avec son inverse, de sorte qu'ils sont également unitaires [les démonstrations de ces propriétés sont identiques à celles qui permettent d'établir (B-14), (B-13) et (B-17)].

Tout opérateur de permutation peut être décomposé en un produit d'opérateurs de transposition. Par exemple, le deuxième opérateur (B-37) peut s'écrire :

$$P_{312} = P_{132}P_{213} = P_{321}P_{132} = P_{213}P_{321} = P_{132}P_{213}(P_{132})^2 = \ldots \tag{B-45}$$

Cette décomposition n'est pas unique ; cependant, pour une permutation donnée, on peut montrer que la parité du nombre de transpositions en lesquelles elle se. décompose est toujours la même : on l'appelle la *parité de la permutation* considérée. Ainsi, les trois premiers opérateurs (B-37) sont pairs, les trois derniers impairs. Pour N quelconque, il y a toujours autant de permutations paires qu'impaires.

3. Bien entendu, pour N = 2, la seule permutation possible est la transposition.

γ. *Les opérateurs de permutation sont unitaires*

Les opérateurs de permutation, qui sont des produits d'opérateurs de transposition tous unitaires, sont donc également unitaires. Par contre, ils ne sont pas nécessairement hermitiques car les opérateurs de transposition ne commutent pas en général entre eux.

Notons enfin que l'adjoint d'un opérateur de permutation donné a la même parité que ce dernier, puisqu'il est égal au produit des mêmes opérateurs de transposition pris toutefois dans l'ordre inverse.

B-2-c. Kets complètement symétriques ou antisymétriques. Symétriseur et antisymétriseur

Les opérateurs de permutation ne commutant pas pour $N > 2$, il n'est pas possible de construire une base formée de vecteurs propres communs à ces opérateurs. Nous allons voir toutefois qu'il existe certains kets qui sont simultanément vecteurs propres de tous les opérateurs de permutation.

Nous noterons P_α un opérateur de permutation quelconque associé à un système de N particules de même spin : α représente une permutation quelconque des N premiers entiers. Un ket $|\psi_s>$ tel que :

$$P_\alpha|\psi_s>=|\psi_s> \tag{B-46}$$

quelle que soit la permutation P_α sera dit *complètement symétrique*. De même, un ket *complètement antisymétrique* $|\psi_A>$ vérifie par définition [4] :

$$P_\alpha|\psi_A>=\varepsilon_\alpha|\psi_A> \tag{B-47}$$

où :

$$\begin{aligned}&\varepsilon_\alpha=+1 \text{ si } P_\alpha \text{ est une permutation paire}\\&\varepsilon_\alpha=-1 \text{ si } P_\alpha \text{ est une permutation impaire}\end{aligned} \tag{B-48}$$

L'ensemble des kets complètement symétriques constitue un sous-espace vectoriel $\mathcal{E}_S$ de l'espace des états $\mathcal{E}$, l'ensemble des kets complètement antisymétriques un sous-espace $\mathcal{E}_A$.

Considérons alors les deux opérateurs :

$$S=\frac{1}{N!}\sum_\alpha P_\alpha \tag{B-49}$$

$$A=\frac{1}{N!}\sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_\alpha \tag{B-50}$$

où les sommes sont étendues aux $N!$ permutations des N premiers entiers, et ε_α est défini en (B-48). Nous allons montrer que S et A sont les projecteurs sur $\mathcal{E}_S$ et $\mathcal{E}_A$ respectivement. On les appelle pour cette raison *symétriseur* et *antisymétriseur*.

Les opérateurs S et A sont hermitiques :

$$S^\dagger=S \tag{B-51}$$

$$A^\dagger=A \tag{B-52}$$

4. D'après la propriété énoncée au § B-2-b-β, on peut également fonder cette définition sur les seuls opérateurs de transposition : un opérateur de transposition quelconque laisse invariant un ket complètement symétrique et transforme un ket complètement antisymétrique en son opposé.

En effet, l'adjoint $P_\alpha^\dagger$ d'un opérateur de permutation donné est, comme nous l'avons vu plus haut (*cf.* § B-2-b-γ), un autre opérateur de permutation, de même parité (qui coïncide d'ailleurs avec P_α^{-1}) ; prendre les adjoints des seconds membres des définitions de S et A revient donc simplement à changer l'ordre des termes dans les sommes (puisque l'ensemble des P_α^{-1} redonne le groupe des permutations).

D'autre part, si P_{α_0} est un opérateur de permutation quelconque, on a :

$$P_{\alpha_0} S = S P_{\alpha_0} = S \qquad \text{(B-53a)}$$

$$P_{\alpha_0} A = A P_{\alpha_0} = \varepsilon_{\alpha_0} A \qquad \text{(B-53b)}$$

Ceci est dû au fait que $P_{\alpha_0} P_\alpha$ est encore un opérateur de permutation :

$$P_{\alpha_0} P_\alpha = P_\beta \qquad \text{(B-54)}$$

tel que :

$$\varepsilon_\beta = \varepsilon_{\alpha_0} \varepsilon_\alpha \qquad \text{(B-55)}$$

Si, P_{α_0} étant fixé, on prend successivement pour P_α toutes les permutations du groupe, on voit facilement que les P_β redonnent une fois et une seule chacune de ces permutations (dans un ordre bien sûr différent). Par conséquent :

$$P_{\alpha_0} S = \frac{1}{N!} \sum_\alpha P_{\alpha_0} P_\alpha = \frac{1}{N!} \sum_\beta P_\beta = S \qquad \text{(B-56a)}$$

$$P_{\alpha_0} A = \frac{1}{N!} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_{\alpha_0} P_\alpha = \frac{1}{N!} \varepsilon_{\alpha_0} \sum_\beta \varepsilon_\beta P_\beta = \varepsilon_{\alpha_0} A \qquad \text{(B-56b)}$$

On démontrerait de même les égalités analogues où S et A sont multipliés à droite par P_{α_0}.

On déduit des formules (B-53) que :

$$S^2 = S$$

$$A^2 = A \qquad \text{(B-57)}$$

et que de plus :

$$AS = SA = 0 \qquad \text{(B-58)}$$

En effet :

$$S^2 = \frac{1}{N!} \sum_\alpha P_\alpha S = \frac{1}{N!} \sum_\alpha S = S$$

$$A^2 = \frac{1}{N!} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_\alpha A = \frac{1}{N!} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha^2 A = A \qquad \text{(B-59)}$$

car chaque somme comprend $N!$ termes, et d'autre part :

$$AS = \frac{1}{N!} \sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_\alpha S = \frac{1}{N!} S \sum_\alpha \varepsilon_\alpha = 0 \qquad \text{(B-60)}$$

car les ε_α sont pour moitié égaux à $+1$ et pour moitié égaux à -1 (*cf.* § B-2-b-β).

S et A sont donc des *projecteurs*. Ils projettent respectivement sur $\mathcal{E}_S$ et sur $\mathcal{E}_A$ puisque leur action sur un ket quelconque $|\psi >$ de l'espace des états donne un

ket complètement symétrique ou complètement antisymétrique ; en effet, d'après (B-53) :

$$P_{\alpha_0} S|\psi> = S|\psi> \tag{B-61a}$$

$$P_{\alpha_0} A|\psi> = \varepsilon_{\alpha_0} A|\psi> \tag{B-61b}$$

Remarques:

(*i*) Le ket complètement symétrique construit par action de S sur $P_\alpha|\psi>$, où P_α est une permutation quelconque, est le même que celui que l'on obtient à partir de $|\psi>$; les formules (B-53) indiquent en effet que :

$$SP_\alpha|\psi>= S|\psi> \tag{B-62}$$

Pour ce qui est des kets complètement antisymétriques correspondants, ils diffèrent au plus par le signe :

$$AP_\alpha|\psi>= \varepsilon_\alpha A|\psi> \tag{B-63}$$

(*ii*) Pour $N > 2$, le symétriseur et l'antisymétriseur ne sont pas des projecteurs sur des sous-espaces supplémentaires. Par exemple, lorsque $N = 3$, on obtient aisément [en utilisant le fait que les trois premières permutations (B-37) sont paires, les autres impaires] la relation :

$$S + A = \frac{1}{3}(P_{123} + P_{231} + P_{312}) \neq 1 \tag{B-64}$$

Autrement dit, l'espace des états n'est pas la somme directe du sous-espace $\mathcal{E}_S$ des kets complètement symétriques et du sous-espace $\mathcal{E}_A$ des kets complètement antisymétriques.

B-2-d. Transformation des observables dans les permutations

Nous avons indiqué (§ B-2-b-β) qu'un opérateur de permutation quelconque d'un système de N particules peut être décomposé en un produit d'opérateurs de transposition analogues à l'opérateur P_{21} étudié au § B-1 ci-dessus. On peut reprendre pour ces opérateurs de transposition les raisonnements du § B-1-d, et connaître ainsi le comportement des diverses observables du système lorsqu'on les multiplie à gauche par un opérateur de permutation P_α quelconque et à droite par $P_\alpha^\dagger$.

En particulier, les observables $\mathcal{O}_S(1, 2, \ldots, N)$ complètement symétriques dans l'échange des indices 1, 2, ..., N commutent avec tous les opérateurs de transposition, et donc avec tous les opérateurs de permutation :

$$[\mathcal{O}_S(1, 2, \ldots, N), P_\alpha] = 0 \tag{B-65}$$

C. Le postulat de symétrisation

C-1. Enoncé du postulat

Lorsqu'un système comprend plusieurs particules identiques, seuls certains kets de son espace des états peuvent décrire ses états physiques : les kets physiques sont, suivant la nature des particules identiques, soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques par rapport aux permutations de ces particules. On appelle *bosons* les particules pour lesquelles les kets physiques sont symétriques, *fermions* celles pour lesquelles ils sont antisymétriques.

Le postulat de symétrisation consiste donc à restreindre l'espace des états pour un système de particules identiques : cet espace n'est plus, comme dans le cas de particules de nature différente, le produit tensoriel $\mathcal{E}$ des espaces des états individuels des particules constituant le système, mais seulement un sous-espace de $\mathcal{E}$, qui est $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$ suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

Du point de vue de ce postulat, les particules existant dans la nature se divisent en deux catégories. Toutes les particules connues actuellement vérifient la *règle empirique*[5] suivante : les particules de spin demi-entier (électron, positron, proton, neutron, muon, etc...) sont des fermions, les particules de spin entier (photons, mésons, etc...) sont des bosons.

Remarque:

Dès que cette règle est vérifiée pour les particules dites "élémentaires", elle l'est nécessairement pour les autres particules, composées des précédentes. Considérons en effet un système de plusieurs particules composées identiques. Permuter deux d'entre elles revient à permuter simultanément toutes les particules composant la première avec les particules correspondantes (nécessairement identiques aux précédentes) de la deuxième. Cette permutation devra laisser inchangé le ket décrivant l'état du système si les particules composées que l'on étudie sont formées uniquement de bosons élémentaires, ou si chacune d'elles comprend un nombre pair de fermions (pas de changement de signe, ou nombre pair de changements de signe) ; il s'agit dans ce cas de bosons. Au contraire, des particules composées comprenant un nombre impair de fermions sont elles-mêmes des fermions (nombre impair de changements de signe dans la permutation précédente). Or le spin de ces particules composées est forcément entier dans le premier cas et demi-entier dans le second (Chap. X, § C-3-c) ; elles vérifient donc la règle qui vient d'être énoncée. Par exemple, on sait que les noyaux des atomes sont constitués de neutrons et de protons, qui sont des fermions (spin 1/2) ; par conséquent, les noyaux dont le nombre de masse A (nombre total de nucléons) est pair sont des bosons, ceux dont le nombre de masse est impair sont des fermions ; ainsi, le noyau de l'isotope ^{3}He de l'hélium est un fermion, celui de l'isotope ^{4}He un boson.

5. Le "théorème spin-statistique", que l'on démontre en théorie quantique des champs, permet de considérer cette règle comme une conséquence d'hypothèses très générales. Il se pourrait cependant que ces hypothèses ne soient pas toutes correctes, et la découverte d'un boson de spin demi-entier ou d'un fermion de spin entier reste possible. Il n'est même pas exclu que, pour certaines particules, les kets physiques présentent des propriétés de symétrie plus complexes que celles qui sont envisagées ici.

C-2. Suppression de la dégénérescence d'échange

Examinons en premier lieu comment le nouveau postulat que nous avons introduit lève la dégénérescence d'échange et les difficultés correspondantes.

La discussion du § A peut être résumée de la façon suivante : soit $|u>$ un ket susceptible de décrire mathématiquement un état physique bien déterminé d'un système comprenant N particules identiques ; quel que soit l'opérateur de permutation P_α, $P_\alpha|u>$ est, au même titre que $|u>$, susceptible de décrire cet état physique ; il en est de même de tout ket appartenant au sous-espace $\mathcal{E}_u$ engendré par $|u>$ et tous ses transformés par permutation $P_\alpha|u>$. Suivant le ket $|u>$ choisi, la dimension de $\mathcal{E}_u$ peut varier entre 1 et $N!$. Si cette dimension est supérieure à 1, plusieurs kets mathématiques correspondent au même état physique : il y a alors dégénérescence d'échange.

Le nouveau postulat que nous avons introduit restreint considérablement la classe des kets mathématiques susceptibles de décrire un état physique : ces kets doivent nécessairement appartenir à $\mathcal{E}_S$ pour des bosons, à $\mathcal{E}_A$ pour des fermions. Nous pourrons dire que les difficultés liées à la dégénérescence d'échange sont éliminées si nous montrons que $\mathcal{E}_u$ contient *un seul* ket de $\mathcal{E}_S$, ou *un seul* ket de $\mathcal{E}_A$.

Utilisons pour cela les égalités $S = SP_\alpha$ ou $A = \varepsilon_\alpha AP_\alpha$ démontrées en (B-53). Il vient :

$$S|u> = SP_\alpha|u> \tag{C-1a}$$

$$A|u> = \varepsilon_\alpha AP_\alpha|u> \tag{C-1b}$$

Ces relations expriment que les projections sur $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$ des divers kets qui sous-tendent $\mathcal{E}_u$, et par suite de tous les kets de $\mathcal{E}_u$, sont colinéaires. Le postulat de symétrisation indique ainsi sans ambiguïté (à un facteur près) *le* ket de $\mathcal{E}_u$ qui doit être associé à l'état physique envisagé : c'est $S|u>$ pour des bosons, $A|u>$ pour des fermions ; nous l'appellerons ket physique.

Remarque:

Il se peut que tous les kets de $\mathcal{E}_u$ aient une projection nulle sur $\mathcal{E}_A$ (ou $\mathcal{E}_S$). Dans ce cas, le postulat de symétrisation exclut l'état physique correspondant. Nous verrons plus loin (§§ C-3-b et C-3-c) des exemples d'une telle situation en ce qui concerne les fermions.

C-3. Construction des kets physiques

C-3-a. Règle de construction

A partir de la discussion du paragraphe précédent, on aboutit immédiatement à la règle suivante permettant de construire le ket *unique* (ket physique) correspondant à un état physique donné d'un système de N particules identiques :

(i) On numérote arbitrairement les particules, et on construit le ket $|u>$ correspondant à l'état physique envisagé et aux numéros ainsi donnés aux particules.

(ii) On applique S ou A à $|u>$ suivant que les particules identiques sont des bosons ou des fermions.

(*iii*) On norme le ket ainsi obtenu.

Illustrons cette règle sur quelques exemples simples.

C-3-b. Application aux systèmes de deux particules identiques

Considérons un système constitué de deux particules identiques ; supposons que l'on sache que l'une d'entre elles se trouve dans l'état individuel caractérisé par le ket normé $|\varphi>$, et l'autre dans l'état individuel caractérisé par le ket normé $|\chi>$.

Envisageons tout d'abord le cas où les deux kets $|\varphi>$ et $|\chi>$ sont distincts. L'application de la règle précédente se fait de la manière suivante :

(*i*) On affecte par exemple le numéro 1 à la particule se trouvant dans l'état $|\varphi>$, le numéro 2 à celle qui se trouve dans l'état $|\chi>$, ce qui donne :

$$|u>=|1:\varphi\,;\;2:\chi> \tag{C-2}$$

(*ii*) On symétrise $|u>$ si les particules sont des bosons :

$$S|u>=\frac{1}{2}[|1:\varphi\,;\;2:\chi>+|1:\chi\,;\;2:\varphi>] \tag{C-3a}$$

On antisymétrise $|u>$ si les particules sont des fermions :

$$A|u>=\frac{1}{2}[|1:\varphi\,;\;2:\chi>-|1:\chi\,;\;2:\varphi>] \tag{C-3b}$$

(*iii*) Les kets (C-3a) et (C-3b) ne sont en général pas normés. Si l'on suppose $|\varphi>$ et $|\chi>$ orthogonaux, le facteur de normalisation est très simple à calculer : il suffit, pour normer $S|u>$ ou $A|u>$, de remplacer le facteur $1/2$ qui figure dans les formules (C-3) par $1/\sqrt{2}$. Le ket physique normé s'écrit donc dans ce cas :

$$|\varphi\,;\;\chi>=\frac{1}{\sqrt{2}}\,[|1:\varphi\,;\;2:\chi>+\varepsilon|1:\chi\,;\;2:\varphi>] \tag{C-4}$$

avec $\varepsilon=+\,1$ pour les bosons, -1 pour les fermions.

Supposons maintenant que les deux états individuels $|\varphi>$ et $|\chi>$ soient identiques :

$$|\varphi>=|\chi> \tag{C-5}$$

(C-2) devient alors :

$$|u>=|1:\varphi\,;\;2:\varphi> \tag{C-6}$$

$|u>$ est d'emblée symétrique : si les deux particules sont des bosons, (C-6) est le ket physique associé à l'état où les deux bosons sont dans le même état individuel $|\varphi>$. Si par contre les deux particules sont des fermions, on constate que :

$$A|u>=\frac{1}{2}[|1:\varphi\,;\;2:\varphi>-|1:\varphi\,;\;2:\varphi>]=0 \tag{C-7}$$

Il n'existe par suite aucun ket de $\mathcal{E}_A$ susceptible de décrire l'état physique où deux fermions seraient dans le même état individuel $|\varphi>$; un tel état physique est donc exclu par le postulat de symétrisation. Nous établissons ainsi sur ce cas particulier un résultat important connu sous le nom de "*principe d'exclusion de Pauli*" : *deux fermions identiques ne peuvent se trouver dans le même état individuel.* Ce résultat a des conséquences physiques très importantes que nous discuterons au § D-1.

C-3-c. Généralisation à un nombre quelconque de particules

Les idées précédentes se généralisent à un nombre quelconque N de particules. Pour fixer les idées, nous traiterons d'abord le cas $N = 3$.

Considérons un état physique du système défini par la donnée des trois états individuels normés $|\varphi>$, $|\chi>$ et $|\omega>$. L'état $|u>$ qui intervient dans la règle du § a peut être pris sous la forme :

$$|u>=|1:\varphi\,;\;2:\chi\,;\;3:\omega> \tag{C-8}$$

Nous distinguerons successivement le cas des bosons et celui des fermions.

α. *Cas des bosons*

L'application de S à $|u>$ donne :

$$\begin{aligned} S|u> &= \frac{1}{3!}\sum_{\alpha} P_{\alpha}|u> \\ &= \frac{1}{6}\Big[|1:\varphi\,;\;2:\chi\,;\;3:\omega>+|1:\omega\,;\;2:\varphi\,;\;3:\chi>+|1:\chi\,;\;2:\omega\,;\;3:\varphi> \\ &\quad +|1:\varphi\,;\;2:\omega\,;\;3:\chi>+|1:\chi\,;\;2:\varphi\,;\;3:\omega>+|1:\omega\,;\;2:\chi\,;\;3:\varphi>\Big] \end{aligned} \tag{C-9}$$

Il suffit ensuite de normer le ket (C-9).

Supposons tout d'abord les trois kets $|\varphi>$, $|\chi>$ et $|\omega>$ orthogonaux. Les six kets figurant au second membre de (C-9) sont alors également orthogonaux. Pour normer (C-9), il suffit donc de remplacer le facteur $1/6$ par $1/\sqrt{6}$.

Si les deux états $|\varphi>$ et $|\chi>$ coïncident tout en restant orthogonaux à $|\omega>$, il n'apparaît plus que trois kets distincts au second membre de (C-9). On vérifie aisément que le ket physique normé s'écrit alors :

$$\begin{aligned} |\varphi\,;\;\varphi\,;\;\omega> = \frac{1}{\sqrt{3}}\Big[&|1:\varphi\,;\;2:\varphi\,;\;3:\omega> \\ &+|1:\varphi\,;\;2:\omega\,;\;3:\varphi>+|1:\omega\,;\;2:\varphi\,;\;3:\varphi>\Big] \end{aligned} \tag{C-10}$$

Enfin, si les trois états $|\varphi>$, $|\chi>$, $|\omega>$ sont les mêmes, le ket :

$$|u>=|1:\varphi\,;\;2:\varphi\,;\;3:\varphi> \tag{C-11}$$

est d'emblée symétrique et normé.

β. *Cas des fermions*

L'application de A à $|u>$ donne :

$$A|u>=\frac{1}{3!}\sum_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}P_{\alpha}|1:\varphi\,;\;2:\chi\,;\;3:\omega> \tag{C-12}$$

Les signes des différents termes de la somme (C-12) sont déterminés par la même règle que ceux d'un déterminant 3×3 ; c'est pourquoi il est commode d'écrire $A|u>$

sous la forme d'un *déterminant de Slater :*

$$A|u>= \frac{1}{3!}\begin{vmatrix} |1:\varphi> & |1:\chi> & |1:\omega> \\ |2:\varphi> & |2:\chi> & |2:\omega> \\ |3:\varphi> & |3:\chi> & |3:\omega> \end{vmatrix} \tag{C-13}$$

$A|u>$ est nul si deux des états individuels $|\varphi>$, $|\chi>$ ou $|\omega>$ coïncident, le déterminant (C-13) ayant alors deux colonnes identiques. On retrouve le principe d'exclusion de Pauli déjà signalé au § C-3-b précédent : le même état quantique ne peut être occupé simultanément par plusieurs fermions identiques.

Notons enfin que si les trois états $|\varphi>$, $|\chi>$, $|\omega>$ sont orthogonaux, les six kets figurant au second membre de (C-12) sont orthogonaux. Il suffit alors pour normer $A|u>$ de remplacer le facteur $1/3!$ qui figure dans (C-12) ou (C-13) par $1/\sqrt{3!}$.

Si maintenant le système considéré comprend plus de trois particules identiques, la situation reste en fait tout à fait semblable à celle qui vient d'être décrite. On peut montrer que, pour N bosons identiques, il est toujours possible de construire l'état physique $S|u>$ à partir de la donnée d'états individuels $|\varphi>$, $|\chi>$, ... quelconques. Par contre, pour des fermions, le ket physique $A|u>$ peut être écrit sous forme d'un déterminant de Slater $N \times N$, ce qui exclut le cas où deux états individuels coïncident (le ket $A|u>$ étant alors nul). Ceci montre (nous y reviendrons en détail au § D) combien les conséquences du nouveau postulat peuvent être différentes pour des systèmes de fermions et des systèmes de bosons.

C-3-d. Construction d'une base dans l'espace des états physiques

Considérons un système de N particules identiques. Partant d'une base $\{|u_i>\}$ dans l'espace des états d'une seule particule, on peut construire la base :

$$\{|1:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ \dots\ ;\ N:u_p>\}$$

dans l'espace produit tensoriel $\mathcal{E}$. Cependant, l'espace des états physiques du système considéré n'étant pas $\mathcal{E}$ mais l'un des sous-espaces $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$, le problème se pose de déterminer une base dans cet espace des états physiques.

Par application de S (ou de A) sur les différents kets de la base :

$$\{|1:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ \dots\ ;\ N:u_p>\}$$

on peut obtenir un ensemble de vecteurs qui engendrent $\mathcal{E}_S$ (ou $\mathcal{E}_A$). En effet, soit $|\varphi>$ un ket quelconque de $\mathcal{E}_S$ par exemple (le cas où $|\varphi>$ appartient à $\mathcal{E}_A$ peut être traité de la même façon) ; $|\varphi>$, appartenant à $\mathcal{E}$, peut être développé sous la forme :

$$|\varphi>= \sum_{i,j,\dots,p} a_{i,j,\dots,p}|1:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ \dots N:u_p> \tag{C-14}$$

Comme $|\varphi>$ fait par hypothèse partie de $\mathcal{E}_S$, on a $S|\varphi>=|\varphi>$ et il suffit d'appliquer l'opérateur S aux deux membres de (C-14) pour montrer que $|\varphi>$ s'exprime sous forme d'une combinaison linéaire des divers kets $S|1:u_i\ ;\ 2:u_j\ ;\ \dots\ ;\ N:u_p>$.

Cependant, il faut bien noter que les divers kets $S|1 : u_i\ ;\ 2 : u_j\ ;\ \ldots\ ;\ N : u_p >$ ne sont pas indépendants. En effet, permutons les rôles des diverses particules dans l'un des kets $|1 : u_i\ ;\ 2 : u_j\ ;\ \ldots\ ;\ N : u_p >$ de la base initiale (avant symétrisation) ; à partir de ce nouveau ket, l'application de S ou de A conduit, d'après (B-62) et (B-63), au même ket de $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$ (éventuellement au signe près).

On est ainsi amené à introduire la notion de *nombre d'occupation* : par défition, pour le ket $|1 : u_i\ ;\ 2 : u_j\ ;\ \ldots\ ;\ N : u_p >$, le nombre d'occupation n_k de l'état individuel $|u_k >$ est égal au nombre de fois que l'état $|u_k >$ apparaît dans la suite $\{|u_i >, |u_j > \ldots |u_p >\}$, c'est-à-dire au nombre de particules dans l'état $|u_k >$ (on a évidemment $\sum_k n_k = N$). Deux kets différents $|1 : u_i\ ;\ 2 : u_j\ ;\ \ldots\ ;\ N : u_p >$ pour lesquels le nombre d'occupation de chacun des états individuels est le même peuvent s'obtenir l'un à partir de l'autre par l'action d'un opérateur de permutation ; par suite, ils donnent après action du symétriseur S (ou de l'antisymétriseur A) le même état physique que nous noterons $|n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots >$:

$$\begin{aligned} &|n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots > \\ &\quad = cS|\underbrace{1 : u_1\ ;\ 2 : u_1\ ;\ \ldots n_1\ ;\ u_1\ ;}_{\substack{n_1 \text{ particules} \\ \text{dans l'état } |\ u_1 >}}\underbrace{n_1 + 1 : u_2\ ;\ \ldots\ ;\ n_1 + n_2 : u_2\ ;}_{\substack{n_2 \text{ particules} \\ \text{dans l'état } |u_2 >}}\ldots > \end{aligned} \tag{C-15}$$

Pour des fermions, on remplacerait évidemment S par A dans (C-15) (c est un facteur permettant éventuellement de normer l'état ainsi obtenu [6]). Nous n'étudierons pas ici de manière détaillée les états $|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$ (pour plus de détails, voir Chapitre XV, § A) ; nous nous contenterons d'en donner ici quelques propriétés importantes :

(i) Le produit scalaire de deux kets $|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$ et $|n'_1, n'_2, \ldots n'_k, \ldots >$ n'est différent de zéro que si les deux nombres d'occupation de chacun des états individuels sont égaux ($n_k = n'_k$ pour tout k).

En effet, en utilisant (C-15) ainsi que les définitions (B-49) et (B-50) de S et A, on obtient le développement des deux kets considérés sur la base orthonormée $\{|1 : u_i\ ;\ 2 : u_j\ ;\ \ldots\ ;\ N : u_p >\}$. Si les nombres d'occupation de l'un ou plusieurs états individuels sont différents, il existe toujours au moins une particule numérotée qui se trouve dans un état orthogonal selon l'état, ce qui annule immédiatement le produit scalaire.

(ii) Si les particules étudiées sont des bosons, les kets $|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$, où les divers nombres d'occupation $\mathrm{n_k}$ sont quelconques (avec bien sûr $\sum_k n_k = N$), forment une base orthonormée de l'espace des états physiques.

Montrons que, pour des bosons, les kets $|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$ définis par (C-15) ne sont jamais nuls. Pour cela, remplaçons S par sa définition (B-49) ; il apparaît alors au second membre de (C-15) divers kets $|1 : u_i\ ;\ 2 : u_j\ ;\ \ldots\ ;\ N : u_p >$ orthogonaux qui sont tous affectés de coefficients positifs. $|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$ ne peut donc être nul.

Les $|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$ forment une base dans $\mathcal{E}_S$ car ces kets engendrent $\mathcal{E}_S$, sont tous non nuls, et orthogonaux entre eux.

6. Un calcul simple donne : $c = \sqrt{N!/n_1!n_2!\ldots}$ pour les bosons, $\sqrt{N!}$ pour les fermions.

(*iii*) Si les particules étudiées sont des fermions, on obtient une base de l'espace $\mathcal{E}_A$ des états physiques en prenant l'ensemble des kets $| \, n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots >$ où tous les nombres d'occupation valent soit 1, soit 0 (avec toujours $\sum_k n_k = N$).

La démonstration de (*ii*) n'est pas applicable aux fermions à cause des signes moins qui apparaissent devant les permutations impaires dans la définition (B-50) de A. D'ailleurs, nous avons déjà vu au § c précédent que deux fermions identiques ne peuvent occuper le même état quantique individuel : si l'un quelconque des nombres d'occupation est supérieur à 1, le vecteur défini par (C-15) est nul. Par contre, il n'est jamais nul si tous les nombres d'occupation valent un ou zéro ; en effet, deux particules ne se trouvent alors jamais dans le même état quantique individuel, de sorte que les kets $|1 : u_i \; ; \; 2 : u_j \; ; \; \ldots \; ; \; N : u_p >$ et $P_\varepsilon|1 : u_i \; ; \; 2 : u_j \; ; \; \ldots \; ; \; N : u_p >$ sont toujours distincts et orthogonaux. L'égalité (C-15) définit donc dans ce cas un ket physique non nul. La suite de la démonstration est la même que pour les bosons.

C-4. Application des autres postulats

Il nous reste à montrer comment les postulats généraux du Chapitre III peuvent être appliqués dans le cadre du postulat de symétrisation introduit au § C-1, et à vérifier qu'on n'aboutit à aucune contradiction. De façon plus précise, nous allons voir comment les processus de mesure peuvent être décrits à partir de kets appartenant uniquement soit à $\mathcal{E}_S$ soit à $\mathcal{E}_A$, et vérifier que le processus d'évolution dans le temps ne fait pas sortir de ce sous-espace le ket $|\psi(t) >$ associé à l'état du système : tout le formalisme quantique peut donc être appliqué soit à l'intérieur de $\mathcal{E}_S$, soit à l'intérieur de $\mathcal{E}_A$.

C-4-a. Postulats concernant la mesure

α. *Probabilité de trouver le système dans un état physique donné*

Considérons une mesure portant sur un système de particules identiques. Le ket $|\psi(t) >$ décrivant l'état quantique du système avant la mesure doit, d'après le postulat de symétrisation, appartenir à $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$ suivant que le système est formé de bosons ou de fermions. Pour appliquer les postulats du Chapitre III relatifs à la mesure, nous devons prendre le produit scalaire de $|\psi(t) >$ avec le ket $|u >$ correspondant à l'état physique du système après la mesure ; ce ket $|u >$ sera construit en appliquant la règle donnée au § C-3-a. L'amplitude de probabilité $< u|\psi(t) >$ s'exprime donc à partir de deux vecteurs appartenant tous deux soit à $\mathcal{E}_S$, soit à $\mathcal{E}_A$. Nous discuterons au § D-2 un certain nombre d'exemples de tels calculs.

Si la mesure envisagée est une mesure "complète" (on détermine par exemple les positions et les composantes S_z du spin pour toutes les particules), le ket physique $|u >$ est unique (à un facteur près) ; par contre, si la mesure est "incomplète" (par exemple, mesure des spins seulement ou mesure portant sur une seule particule), on obtient plusieurs kets physiques orthogonaux, et il faut alors faire la somme des probabilités correspondantes.

β. *Observables physiques ; invariance de $\mathcal{E}_S$ et $\mathcal{E}_A$*

Dans certains cas, il est possible de spécifier la mesure effectuée sur le système de particules identiques en donnant l'expression explicite en fonction de $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{S}_1$,

$\mathbf{R}_2$, $\mathbf{P}_2$, $\mathbf{S}_2$, etc..., de l'observable correspondante.

Donnons quelques exemples concrets d'observables dont on peut envisager la mesure pour un système de trois particules :

— Position du centre de masse $\mathbf{R}_G$, impulsion totale $\mathbf{P}$ et moment cinétique total $\mathbf{L}$:

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{3}(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_3) \tag{C-16}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 + \mathbf{P}_3 \tag{C-17}$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \mathbf{L}_3 \tag{C-18}$$

— Energie de répulsion électrostatique :

$$W = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_1|}\right) \tag{C-19}$$

— Spin total :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \tag{C-20}$$

etc...

Il apparaît clairement, sur toutes les expressions précédentes, que les observables associées aux grandeurs physiques envisagées font jouer un rôle symétrique aux diverses particules. Cette propriété importante découle directement du fait que les particules sont identiques : dans (C-16) par exemple, $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ et $\mathbf{R}_3$ sont affectés du même coefficient car les trois particules ont même masse ; c'est l'égalité des charges qui est à l'origine de la forme symétrique de (C-19). De façon générale, comme aucune propriété physique n'est modifiée lorsqu'on permute le rôle de N particules identiques, toute observable effectivement mesurable doit faire jouer un rôle symétrique[7] à ces N particules. Mathématiquement, l'observable G correspondante, que nous appellerons *observable physique,* doit être invariante dans toute permutation des N particules identiques ; elle doit donc commuter avec tous les opérateurs de permutation P_α des N particules (*cf.* § B-2-d) :

$$[G, P_\alpha] = 0 \qquad \text{pour tout } P_\alpha \tag{C-21}$$

Pour un système de deux particules identiques par exemple, l'observable $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ (différence vectorielle des positions des deux particules), qui n'est pas invariante sous l'effet de la permutation P_{21} ($\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ change de signe), n'est pas une observable physique ; effectivement, une mesure de $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ supposerait que l'on sache distinguer la particule (1) de la particule (2). Par contre, on peut mesurer la distance entre les deux particules, c'est-à-dire $\sqrt{(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)^2}$, qui est symétrique.

La relation (C-21) entraîne que $\mathcal{E}_S$ et $\mathcal{E}_A$ sont tous deux invariants sous l'action d'une observable physique G ; en effet, montrons que, si $|\psi>$ appartient à $\mathcal{E}_A$, $G|\psi>$ appartient également à $\mathcal{E}_A$ (la même démonstration s'applique bien sûr à $\mathcal{E}_S$). Le fait que $|\psi>$ appartienne à $\mathcal{E}_A$ entraîne que :

$$P_\alpha|\psi> = \varepsilon_\alpha|\psi> \tag{C-22}$$

7. Notons que ce raisonnement vaut aussi bien pour des fermions que pour des bosons.

Calculons alors $P_\alpha G|\psi>$. D'après (C-21) et (C-22), on a :

$$P_\alpha G|\psi>= GP_\alpha|\psi>= \varepsilon_\alpha G|\psi> \quad \text{(C-23)}$$

La permutation P_α étant quelconque, (C-23) exprime que $G|\psi>$ est complètement antisymétrique et appartient donc à $\mathcal{E}_A$.

Toutes les opérations habituellement faites sur une observable, en particulier la recherche des valeurs propres et vecteurs propres, peuvent donc être entièrement effectuées sur G à l'intérieur de l'un des sous-espaces $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$; on ne conserve que les kets propres de G appartenant au sous-espace physique, ainsi que les valeurs propres correspondantes.

Remarques:

(i) Toutes les valeurs propres de G réalisées dans l'espace total $\mathcal{E}$ ne le sont pas nécessairement si l'on se restreint au sous-espace $\mathcal{E}_S$ (ou $\mathcal{E}_A$). L'effet du postulat de symétrisation sur le spectre d'une observable symétrique G est donc de supprimer (éventuellement) certaines valeurs propres ; par ailleurs, il n'ajoute aucune valeur propre nouvelle à ce spectre car, par suite de l'invariance globale de $\mathcal{E}_S$ (ou $\mathcal{E}_A$) sous l'action de G, tout vecteur propre de G dans $\mathcal{E}_S$ (ou $\mathcal{E}_A$) est également vecteur propre de G dans $\mathcal{E}$ avec la même valeur propre.

(ii) On peut se poser le problème d'écrire mathématiquement, en fonction des observables $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{S}_1$, etc... les observables correspondant aux différents types de mesures envisagées au début de ce § β ; en fait, ce problème n'est pas toujours simple. Prenons par exemple un système de trois particules identiques, et cherchons à écrire, en fonction de $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ et $\mathbf{R}_3$, les observables correspondant à la mesure simultanée des trois positions. On peut résoudre ce problème en considérant plusieurs observables physiques choisies de manière que l'on puisse, à partir des résultats obtenus dans leur mesure, déduire sans ambiguïté la position de chaque particule (sans pouvoir bien sûr associer une particule numérotée à chaque position) ; par exemple, on peut choisir l'ensemble :

$$X_1 + X_2 + X_3 \ , \ X_1X_2 + X_2X_3 + X_3X_1 \ , \ X_1X_2X_3$$

(ainsi que les observables correspondantes pour les coordonnées Y et Z). Cependant, il s'agit là d'un point de vue assez formel et, plutôt que de chercher à écrire dans tous les cas l'expression des observables, il est plus simple de se contenter d'utiliser les kets physiques propres de la mesure.

C-4-b. Postulat concernant l'évolution dans le temps

L'hamiltonien d'un système de particules identiques est forcément une observable physique. Ecrivons par exemple l'hamiltonien décrivant le mouvement des deux électrons de l'atome d'hélium autour du noyau supposé immobile [8] :

$$H(1,2) = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{R_1} - \frac{2e^2}{R_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad \text{(C-24)}$$

8. Nous ne considérons ici que les termes les plus importants de cet hamiltonien. Voir le Complément B_{XIV} pour une étude plus détaillée de l'atome d'hélium.

Les deux premiers termes représentent l'énergie cinétique du système ; ils sont symétriques du fait de l'égalité des deux masses. Les deux termes suivants sont dûs à l'attraction du noyau (portant une charge double de celle du proton) ; les électrons sont évidemment tous deux sensibles à cette attraction, et de la même façon. Enfin, le dernier terme décrit l'interaction mutuelle des électrons ; il est également symétrique car aucun des deux électrons n'est privilégié par rapport à l'autre. On comprend aisément que ce raisonnement se généralise à n'importe quel système de particules identiques. Par conséquent, tous les opérateurs de permutation commutent avec l'hamiltonien du système :

$$[H, P_\alpha] = 0 \tag{C-25}$$

Dans ces conditions, si le ket $|\psi(t_0)>$ décrivant l'état du système à un instant t_0 donné est un ket physique, il en est de même du ket $|\psi(t)>$ obtenu à partir de $|\psi(t_0)>$ en résolvant l'équation de Schrödinger. En effet, d'après cette équation :

$$|\psi(t + \mathrm{d}t)> = \left(1 + \frac{\mathrm{d}t}{i\hbar} H\right) |\psi(t)> \tag{C-26}$$

Appliquons alors P_α et utilisons la relation (C-25) :

$$P_\alpha|\psi(t + \mathrm{d}t)> = (1 + \frac{\mathrm{d}t}{i\hbar} H) P_\alpha|\psi(t)> \tag{C-27}$$

Si $|\psi(t)>$ est vecteur propre de P_α, $|\psi(t + \mathrm{d}t)>$ en est aussi vecteur propre, avec la même valeur propre. Comme $|\psi(t_0)>$ est par hypothèse un ket complètement symétrique ou complètement antisymétrique, cette propriété se conserve au cours du temps.

Le postulat de symétrisation est donc également compatible avec le postulat qui donne l'évolution dans le temps des systèmes physiques : l'équation de Schrödinger ne fait pas sortir le ket $|\psi(t)>$ de $\mathcal{E}_S$ ou $\mathcal{E}_A$.

D. Discussion physique

Nous allons examiner dans ce dernier paragraphe les conséquences du postulat de symétrisation sur les propriétés physiques des systèmes de particules identiques : nous indiquerons tout d'abord les différences fondamentales que le principe d'exclusion de Pauli introduit entre les systèmes de fermions identiques et les systèmes de bosons identiques ; puis nous discuterons les implications du postulat de symétrisation en ce qui concerne le calcul des probabilités associées aux divers processus physiques.

D-1. Différences entre bosons et fermions. Principe d'exclusion de Pauli

Dans l'énoncé du postulat de symétrisation, la différence entre bosons et fermions peut paraître insignifiante ; en réalité, cette simple différence de signe dans la symétrie du ket physique a des conséquences extrêmement importantes. En effet (§ C-3), dans un système de bosons identiques, le postulat de symétrisation ne restreint pas les états individuels accessibles à chacun d'eux ; par contre, il impose aux fermions d'obéir au principe d'exclusion de Pauli : deux fermions identiques ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique individuel.

Le principe d'exclusion a été initialement formulé pour expliquer les propriétés des atomes à plusieurs électrons (§ D-1-a ci-dessous et Complément A_{XIV}). Il apparaît maintenant, non plus comme un principe applicable aux seuls électrons, mais comme une conséquence du postulat de symétrisation, valable pour tous les systèmes de fermions identiques. Ses effets, qui sont souvent spectaculaires, ont toujours été confirmés expérimentalement. Nous allons en donner quelques exemples.

D-1-a. Niveau fondamental d'un système de particules identiques indépendantes

L'hamiltonien d'un système de particules identiques (bosons ou fermions) est toujours symétrique par rapport aux permutations de ces particules (§ C-4). Considérons un tel système dans lequel les diverses particules sont indépendantes, c'est-à-dire n'interagissent pas entre elles (du moins en première approximation). L'hamiltonien correspondant est alors une somme d'opérateurs à une particule de la forme :

$$H(1, 2, \dots, N) = h(1) + h(2) + \dots + h(N) \tag{D-1}$$

$h(1)$ est fonction uniquement des observables associées à la particule numérotée (1) ; le fait que les particules sont identiques [symétrie de l'hamiltonien $H(1, 2, \dots, N)$] impose que cette fonction h soit la même dans les N termes de l'expression (D-1). Pour connaître les états et valeurs propres de l'hamiltonien total $H(1, 2, \dots, N)$, il suffit de calculer ceux de l'hamiltonien individuel $h(j)$ dans l'espace des états $\mathcal{E}(j)$ de l'une des particules :

$$h(j)|\varphi_n >= e_n|\varphi_n > \; ; \qquad |\varphi_n > \in \mathcal{E}(j) \tag{D-2}$$

Nous supposerons pour simplifier que le spectre de $h(j)$ est discret et non dégénéré.

S'il s'agit d'un système de bosons identiques, les vecteurs propres physiques de l'hamiltonien $H(1, 2, \dots, N)$ sont obtenus par symétrisation des produits tensoriels de N états individuels $|\varphi_n >$ quelconques :

$$|\phi^{(S)}_{n_1,n_2,\dots,n_N} >= c \sum_\alpha P_\alpha |1 : \varphi_{n_1} \; ; \; 2 : \varphi_{n_2} \; ; \; \dots \; ; \; N : \varphi_{n_N} > \tag{D-3}$$

l'énergie correspondante étant la somme des N énergies individuelles :

$$E_{n_1,n_2,\dots,n_N} = e_{n_1} + e_{n_2} + \dots + e_{n_N} \tag{D-4}$$

[on vérifie en effet aisément que chacun des kets figurant au second membre de (D-3) est ket propre de H avec la valeur propre (D-4) ; il en est de même de leur somme] En particulier, si e_1 est la plus petite des valeurs propres de $h(j)$ et $|\varphi_1 >$ l'état propre associé, l'état fondamental du système est obtenu lorsque les N bosons identiques sont tous dans l'état $|\varphi_1 >$; l'énergie de cet état fondamental est donc :

$$E_{1,1,\dots,1} = Ne_1 \tag{D-5}$$

et son vecteur d'état :

$$|\phi^{(S)}_{n_1,n_2,\dots,n_N} >= |1 : \varphi_1 \; ; \; 2 : \varphi_1 \; ; \; \dots \; ; \; N : \varphi_1 > \tag{D-6}$$

Supposons au contraire que les N particules identiques considérées soient des fermions. Il n'est plus possible que ces N particules se trouvent toutes dans l'état

individuel $|\varphi_1>$: pour obtenir l'état fondamental du système, il faut tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Si les énergies individuelles e_n sont ordonnées par valeurs croissantes :

$$e_1 < e_2 < \ldots < e_{n-1} < e_n < e_{n+1} < \ldots, \tag{D-7}$$

l'état fondamental du système des N fermions identiques a pour énergie :

$$E_{1,2,\ldots,N} = e_1 + e_2 + \ldots + e_N \tag{D-8}$$

et il est décrit par le ket physique normé :

$$|\phi^{(A)}_{1,2,\ldots,N}> = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1:\phi_1> & |1:\phi_2> & |1:\phi_3> \\ |2:\phi_1> & |2:\phi_2> & |2:\phi_3> \\ \vdots & & \\ |N:\phi_1> & |N:\phi_2> & |N:\phi_3> \end{vmatrix} \tag{D-9}$$

L'énergie individuelle la plus élevée e_N réalisée dans l'état fondamental est appelée *énergie de Fermi* du système.

Le principe d'exclusion de Pauli joue ainsi un rôle de premier plan dans tous les domaines de la physique où interviennent des systèmes de plusieurs électrons, comme en physique atomique et moléculaire (*cf*. Compléments A_{XIV} et B_{XIV}) et en physique du solide (*cf*. Complément C_{XIV}), ou des systèmes de plusieurs protons et plusieurs neutrons, comme en physique nucléaire [9].

Remarque:

Dans la plupart des cas, les énergies individuelles e_n sont en réalité dégénérées. Chacune d'elles peut alors intervenir, dans une somme telle que (D-8), un nombre de fois égal à son degré de dégénérescence.

D-1-b. Statistiques quantiques

L'objet de la mécanique statistique est l'étude des systèmes constitués d'un très grand nombre de particules (dans de nombreux cas les interactions mutuelles entre ces particules sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées en première approximation). Comme on ne connaît pas exactement l'état microscopique du système, on se contente de le décrire globalement par ses propriétés macroscopiques (pression, température, densité, etc. . .) ; un état macroscopique donné correspond en fait à tout un ensemble d'états microscopiques. On fait alors appel aux probabilités : le poids statistique d'un état macroscopique est proportionnel au nombre d'états microscopiques distincts qui le réalisent, et le système se trouve, à l'équilibre thermodynamique, dans son état macroscopique le plus probable (compte tenu des contraintes qui peuvent éventuellement lui être imposées). Pour étudier les propriétés macroscopiques du système, il est donc essentiel de déterminer combien d'états microscopiques différents possèdent des caractéristiques fixées, et en particulier une énergie donnée.

9. Le ket représentant l'état d'un noyau doit être antisymétrique séparément par rapport à l'ensemble des protons et par rapport à l'ensemble des neutrons.

En mécanique statistique classique (statistique de Maxwell-Boltzmann), les N particules du système sont traitées comme si elles étaient de natures différentes, même si elles sont en fait identiques. Un état microscopique est défini par la donnée de l'état individuel de chacune des N particules ; on considère comme distincts deux états microscopiques pour lesquels ces N états individuels sont les mêmes, mais qui diffèrent par une permutation des particules.

En mécanique statistique quantique, il faut tenir compte du postulat de symétrisation. Un état microscopique d'un système de particules identiques est caractérisé par l'énumération des N états individuels qui le composent, l'ordre de ces états étant sans importance puisque l'on doit symétriser ou antisymétriser leur produit tensoriel. Le dénombrement des états microscopiques n'aboutit donc pas au même résultat qu'en mécanique statistique classique. De plus, le principe de Pauli différencie de façon radicale les systèmes de bosons identiques et les systèmes de fermions identiques : le nombre de particules occupant un état individuel donné ne peut pas dépasser un pour des fermions, alors qu'il peut être quelconque pour des bosons (*cf.* § C-3). Il en résulte des propriétés statistiques différentes : les bosons suivent la *statistique de Bose-Einstein*, les fermions la *statistique de Fermi-Dirac* ; c'est d'ailleurs là l'origine des termes "bosons" et "fermions".

Les propriétés physiques des systèmes de fermions identiques et des systèmes de bosons identiques sont très différentes. Ce sujet sera discuté plus en détail dans les trois premiers chapitres du Tome III. Ces différences se manifestent par exemple à basse température, où les particules ont tendance à s'accumuler dans les états individuels d'énergies les plus basses. Des bosons identiques peuvent alors présenter le phénomène de *condensation de Bose-Einstein* de particules (Complements B_{XV} and C_{XV}) ; en revanche, des fermions identiques sont soumis aux restrictions du principe de Pauli, construisent une sphère de Pauli (Complement C_{XIV}) et ne peuvent subir qu'une condensation de paires (Chapitre XVII). La condensation de Bose-Einstein est à l'origine des propriétés remarquables de l'isotope ^{4}He de l'hélium, en particulier la superfluidité de son liquide à basse température (quelques K). L'isotope ^{3}He, qui est un fermion (*cf.* remarque du § C-1), possède des propriétés très différentes et n'est superfluide qu'à des températures beaucoup plus basses du fait de la condensation des paires.

D-2. Effet de l'identité des particules sur le calcul des prévisions physiques

En mécanique quantique, toutes les prédictions concernant les propriétés d'un système s'expriment à partir d'amplitudes de probabilité (produits scalaires de deux vecteurs d'état) ou d'éléments de matrice d'un opérateur. On comprend donc que la symétrisation ou l'antisymétrisation des vecteurs d'état fasse apparaître des *effets d'interférence* particuliers aux systèmes de particules identiques. Nous allons préciser d'abord ces effets, puis nous verrons comment ils disparaissent dans certaines conditions (les particules du système, bien qu'identiques, se comportent alors comme si elles étaient de nature différente). Nous nous limiterons, pour simplifier la discussion, à des systèmes comportant seulement deux particules identiques.

D-2-a. Interférences entre processus direct et processus d'échange

α. *Prévisions concernant une mesure sur un système de particules identiques : terme direct et terme d'échange*

Considérons un système de deux particules identiques dont on sait que l'une est dans l'état individuel $|\varphi>$, l'autre dans l'état individuel $|\chi>$. Nous supposerons $|\varphi>$ et $|\chi>$ orthogonaux, de sorte que cet état du système est décrit par le ket physique normé [*cf*. formule (C-4)] :

$$|\varphi\ ;\ \chi> = \frac{1}{\sqrt{2}}[1+\varepsilon P_{21}]|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> \tag{D-10}$$

où :

$$\begin{aligned} &\varepsilon = +1 \quad \text{si les particules sont des bosons} \\ &\varepsilon = -1 \quad \text{si les particules sont des fermions} \end{aligned} \tag{D-11}$$

Supposons que, le système se trouvant dans cet état, on veuille mesurer, sur chacune des deux particules, une même grandeur physique B, à laquelle sont associées les observables $B(1)$ et $B(2)$. Nous admettrons pour simplifier que le spectre de B est entièrement discret et non dégénéré :

$$B|u_i> = b_i|u_i> \tag{D-12}$$

Quelle est la probabilité de trouver dans cette mesure des valeurs données (b_n pour l'une des particules, et $b_{n'}$ pour l'autre) ? Commençons par supposer que b_n et $b_{n'}$ sont différents, de sorte que les vecteurs propres $|u_n>$ et $|u_{n'}>$ correspondants sont orthogonaux. Dans ces conditions, le ket physique normé défini par le résultat de mesure envisagé s'écrit :

$$|u_n\ ;\ u_{n'}> = \frac{1}{\sqrt{2}}[1+\varepsilon P_{21}]|1:u_n\ ;\ 2:u_{n'}> \tag{D-13}$$

ce qui donne pour amplitude de probabilité associée à ce résultat :

$$<u_n\ ;\ u_{n'}|\varphi\ ;\ \chi> = \frac{1}{2}<1:u_n\ ;\ 2:u_{n'}|(1+\varepsilon P_{21}^\dagger)(1+\varepsilon P_{21})|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> \tag{D-14}$$

En utilisant les propriétés (B-13) et (B-14) de l'opérateur P_{21}, on peut écrire :

$$\frac{1}{2}(1+\varepsilon P_{21}^\dagger)(1+\varepsilon P_{21}) = 1+\varepsilon P_{21} \tag{D-15}$$

(D-14) devient alors :

$$<u_n\ ;\ u_{n'}|\varphi\ ;\ \chi> = <1:u_n\ ;\ 2:u_{n'}|(1+\varepsilon P_{21})|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> \tag{D-16}$$

En faisant agir $1+\varepsilon P_{21}$ sur le bra, on obtient :

$$\begin{aligned} <u_n\ ;\ u_{n'}|\varphi\ ;\ \chi> &= <1:u_n\ ;\ 2:u_{n'}|(1:\varphi\ ;\ 2:\chi> \\ &\quad + \varepsilon <1:u_n'\ ;\ 2:u_n|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> \\ &= <1:u_n|1:\varphi><2:u_{n'}|2:\chi> \\ &\quad + \varepsilon <1:u_n'|1:\varphi><2:u_n|2:\chi> \\ &= <u_n|\varphi><u_n'|\chi> + \varepsilon <u_n'|\varphi><u_n|\chi> \end{aligned} \tag{D-17}$$

Les numéros ont alors disparu de l'amplitude de probabilité : cette dernière s'exprime directement en fonction de produits scalaires $< u_n|\varphi > \ldots < u_n|\chi >$. Par ailleurs, l'amplitude de probabilité apparaît comme une somme (pour les bosons) ou une différence (pour les fermions) de deux termes auxquels on peut associer respectivement les schémas des Figures 4a et 4b.

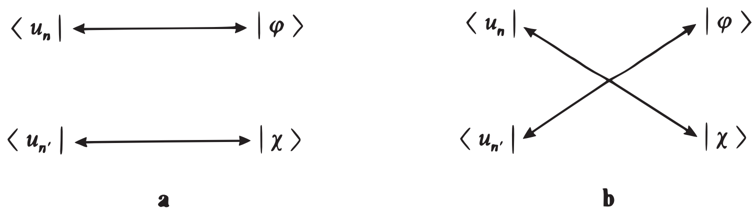


FIGURE 4 – *Schématisation du terme direct et du terme d'échange associés à une mesure effectuée sur un système de deux particules identiques. Avant la mesure, on sait qu'une particule est dans l'état $|\varphi >$, l'autre dans l'état $|\chi >$; le résultat de mesure obtenu correspond à une situation où une particule est dans l'état $|u_n >$, l'autre dans l'état $|u_{n'} >$. Deux amplitudes de probabilité sont associées à une telle mesure ; elles sont schématisées sur les figures a et b. Ces amplitudes interfèrent avec le signe + pour les bosons, le signe – pour les fermions.*

L'interprétation du résultat (D-17) est la suivante : on peut relier les deux kets $|\varphi >$ et $|\chi >$ associés à l'état initial aux deux bras $< u_n|$ et $< u_{n'}|$ associés à l'état final par deux "chemins" différents, schématisés sur les Figures 4a et 4b ; à chacun de ces chemins est associée une amplitude de probabilité, $< u_n|\varphi >< u_{n'}|\chi >$ ou $< u_{n'}|\varphi >< u_n|\chi >$, et *ces deux amplitudes interfèrent avec le signe plus pour les bosons, le signe moins pour les fermions.* Nous obtenons ainsi la réponse à la question posée au § A-3-a précédent : la probabilité $\mathcal{P}(b_n; b_{n'})$ cherchée est égale au carré du module de (D-17) :

$$\mathcal{P}(b_n; b_{n'}) = | < u_n|\varphi >< u_{n'}|\chi > +\varepsilon < u_{n'}|\varphi >< u_n|\chi > |^2 \qquad \text{(D-18)}$$

On appelle souvent *terme direct* l'un des deux termes du second membre de (D-17), celui correspondant par exemple au chemin 4-a ; l'autre terme s'appelle le *terme d'échange.*

Remarque:

Examinons ce qui se produit si les deux particules, au lieu d'être identiques, sont de natures différentes. Prenons alors comme état initial du système le ket produit tensoriel :

$$|\psi >= |1 : \varphi \ ; \ 2 : \chi > \qquad \text{(D-19)}$$

Considérons maintenant un instrument de mesure qui, bien que les deux particules (1) et (2) ne soient pas identiques, n'est pas capable de les différencier : s'il donne les résultats b_n et $b_{n'}$, il ne permet pas de savoir si b_n est affecté à la particule (1) ou à la particule (2) (par exemple, le système étant constitué d'un muon μ^- et d'un électron e^-, l'appareil de mesure est sensible à la

charge des particules seulement, mais ne donne aucune information sur leur masse). Les deux états propres $|1 : u_n \; ; \; 2 : u_{n'} >$ et $|1 : u_{n'} \; ; \; 2 : u_n >$ (qui représentent dans ce cas des états physiques différents) correspondent alors au même résultat de mesure ; comme ils sont orthogonaux, il faut ajouter les probabilités correspondantes, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}'(b_n; b_{n'}) = &| < 1 : u_n \; ; \; 2 : u_{n'} | 1 : \varphi \; ; \; 2 : \chi > |^2 \\ &+ | < 1 : u_{n'} \; ; \; 2 : u_n | 1 : \varphi \; ; \; 2 : \chi > |^2 \\ = &| < u_n | \varphi > |^2 | < u_{n'} | \chi > |^2 + | < u_{n'} | \varphi > |^2 | < u_n | \chi > |^2 \end{aligned} \tag{D-20}$$

La comparaison entre (D-18) et (D-20) montre clairement la différence importante entre les prévisions physiques de la mécanique quantique, suivant que les particules considérées sont identiques ou non.

Considérons maintenant le cas où les deux états $|u_n >$ et $|u_{n'} >$ coïncident. Lorsque les deux particules sont des fermions, l'état physique correspondant est exclu par le principe de Pauli et la probabilité $\mathcal{P}(b_n; b_n)$ est nulle. Par contre, si les deux particules sont des bosons, on a :

$$|u_n \; ; \; u_n >= |1 : u_n \; ; \; 2 : u_n > \tag{D-21}$$

et par suite :

$$\begin{aligned} < u_n \; ; \; u_n | \varphi \; ; \; \chi > &= \frac{1}{\sqrt{2}} < 1 : u_n \; ; \; 2 : u_n | (1 + P_{21}) | 1 : \varphi \; ; \; 2 : \chi > \\ &= \sqrt{2} < u_n | \varphi >< u_n | \chi > \end{aligned} \tag{D-22}$$

ce qui donne :

$$\mathcal{P}(b_n; b_n) = 2 | < u_n | \varphi >< u_n | \chi > |^2 \tag{D-23}$$

Remarques:

(i) Comparons le résultat précédent à celui que l'on obtiendrait dans le cas, déjà considéré plus haut, où les deux particules seraient différentes. Il faut alors remplacer $|\varphi \; ; \; \chi >$ par $|1 : \varphi \; ; \; 2 : \chi >$ et $|u_n \; ; \; u_n >$ par $|1 : u_n \; ; \; 2 : u_n >$, ce qui donne pour l'amplitude de probabilité la valeur :

$$< u_n | \varphi >< u_n | \chi > \tag{D-24}$$

et par suite :

$$\mathcal{P}'(b_n; b_n) = | < u_n | \varphi >< u_n | \chi > |^2 \tag{D-25}$$

(ii) Pour un système comprenant N particules identiques, il existe en général $N!$ termes d'échange distincts qui s'ajoutent (ou se retranchent) dans l'amplitude de probabilité. Considérons par exemple un système de trois particules identiques se trouvant dans des états individuels $|\varphi >$, $|\phi >$ et $|\omega >$, et intéressons-nous à la probabilité de trouver, lors d'une mesure, les résultats b_n, $b_{n'}$ et $b_{n''}$. Les

"chemins" possibles sont alors représentés sur la Figure 5. Ces chemins sont au nombre de 6 (ils sont tous différents si les trois valeurs propres b_n, $b_{n'}$ et $b_{n''}$ le sont). Certains contribuent à l'amplitude de probabilité avec un signe qui est toujours +, d'autres avec un signe ε (c'est-à-dire + pour des bosons, − pour des fermions).

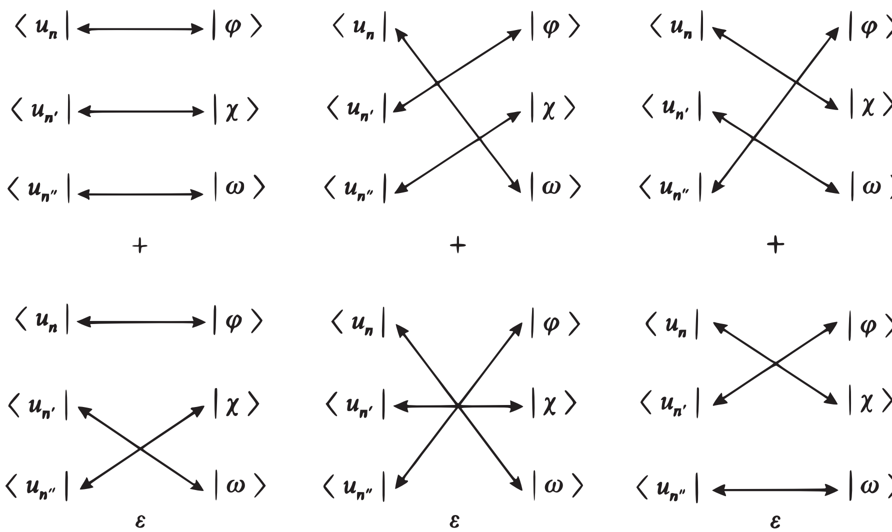


FIGURE 5 – *Schématisation des six amplitudes de probabilité associées à une mesure portant sur un système de trois particules identiques. Avant la mesure, on sait qu'une particule est dans l'état $|\varphi>$, une autre dans l'état $|\chi>$, la dernière dans l'état $|\omega>$; le résultat obtenu correspond à une situation où une particule est dans l'état $|u_n>$, une autre dans l'état $|u_{n'}>$, la dernière dans l'état $|u_{n''}>$. Les six amplitudes interfèrent avec un signe qui a été indiqué sous chacune d'elles ($\varepsilon = +1$ pour les bosons, -1 pour les fermions).*

β. *Exemple : collision élastique de deux particules identiques*

Pour préciser la signification physique du terme d'échange, examinons un exemple concret (déjà évoqué au § A-3-a), celui de la collision élastique de deux particules identiques dans le repère lié à leur centre de masse [10]. Contrairement à ce que nous avons fait dans le § α précédent, nous devons tenir compte ici de l'évolution du système entre l'instant initial où il est dans l'état $|\psi_i>$ et l'instant t où l'on effectue la mesure. Toutefois, comme nous allons le voir, cette évolution ne change pas radicalement le problème, et le terme d'échange intervient de la même façon que plus haut.

10. Nous allons donner de ce problème un traitement simplifié destiné seulement à illustrer la relation entre le terme direct et le terme d'échange. En particulier, nous ignorons le spin des deux particules. Les calculs de ce paragraphe demeurent cependant valables dans le cas où les interactions ne dépendent pas du spin et où les deux particules sont initialement dans le même état de spin.

Dans l'état initial du système (Fig. 6a), les deux particules se dirigent l'une vers l'autre avec des impulsions opposées. Prenons l'axe Oz suivant la direction de ces impulsions, et désignons par p leur module ; l'une des particules possède alors l'impulsion $p\mathbf{e_z}$, l'autre l'impulsion $-p\mathbf{e}_z$ (où $\mathbf{e}_z$ est le vecteur unitaire de l'axe Oz). Nous écrirons le ket physique $|\psi_i>$ représentant cet état initial sous la forme :

$$|\psi_i >= \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\varepsilon P_{21})|1 : p\mathbf{e}_z\ ;\ 2 : -p\mathbf{e}_z > \tag{D-26}$$

$|\psi_i>$ décrit l'état du système à un instant t_0 antérieur à la collision.

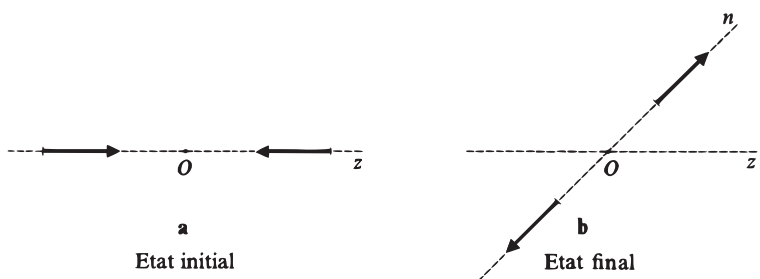


FIGURE 6 – *Collision entre deux particules identiques dans le repère du centre de masse : impulsions des deux particules dans l'état initial (fig. a), et dans l'état final trouvé lors de la mesure (fig. b). Pour simplifier, on ignore le spin des particules.*

L'équation de Schrödinger qui régit l'évolution du système au cours du temps est linéaire ; il existe par conséquent un opérateur linéaire $U(t,t')$, fonction de l'hamiltonien H, tel que le vecteur d'état à l'instant t est donné par :

$$|\psi(t) >= U(t,t_0)|\psi_i > \tag{D-27}$$

(Complément $\mathrm{F_{III}}$). En particulier, après la collision, l'état du système à l'instant t_1 est représenté par le ket physique :

$$|\psi(t_1) >= U(t_1,t_0)|\psi_i > \tag{D-28}$$

Notons que, comme l'hamiltonien H est symétrique, l'opérateur d'évolution U commute avec l'opérateur de permutation :

$$[U(t,t'),P_{21}] = 0 \tag{D-29}$$

Calculons alors l'amplitude de probabilité du résultat envisagé au § A-3-a, où l'on détecte les particules dans deux directions opposées portées par l'axe On, de vecteur unitaire $\mathbf{n}$ (Fig. 6b). Nous noterons le ket physique associé à cet état final :

$$|\psi_f >= \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\varepsilon P_{21})|1 : p\mathbf{n}\ ;\ 2 : -p\mathbf{n} > \tag{D-30}$$

L'amplitude de probabilité cherchée s'écrit donc :

$$\begin{aligned} < \psi_f|\psi(t_1) > &=< \psi_f|U(t_1,t_0)|\psi_i > \\ &= \frac{1}{2} < 1 : p\mathbf{n}\ ;\ 2 : -p\mathbf{n}|(1+\varepsilon P_{21}^\dagger) \\ &\quad \times U(t_1,t_0)(1+\varepsilon P_{21})|1 : p\mathbf{e}_z\ ;\ 2 : -p\mathbf{e}_z > \end{aligned} \tag{D-31}$$

D'après la relation (D-29) et les propriétés de l'opérateur P_{21} on obtient finalement :

$$\begin{aligned}|\psi_f> &= U(t,t_0)|\psi_i> \\ &=< 1 : p\mathbf{n}\ ;\ 2 : -p\mathbf{n}|(1+\varepsilon P_{21}^{\dagger})U(t_1,t_0)|1 : p\mathbf{e}_z\ ;\ 2 : -p\mathbf{e}_z> \\ &=< 1 : p\mathbf{n}\ ;\ 2 : -p\mathbf{n}|U(t_1,t_0)|1 : p\mathbf{e}_z\ ;\ 2 : -p\mathbf{e}_z> \\ &\quad + \varepsilon < 1 : -p\mathbf{n}\ ;\ 2 : p\mathbf{n}|U(t_1,t_0)|1 : p\mathbf{e}_z\ ;\ 2 : -p\mathbf{e}_z> \end{aligned} \qquad \text{(D-32)}$$

Le terme direct correspond par exemple au processus schématisé sur la Figure 7a, le terme d'échange étant alors celui de la Figure 7b. Cette fois encore, il faut ajouter ou retrancher les amplitudes de probabilité associées à ces deux processus, ce qui fait apparaître un terme d'interférence lorsqu'on prend le carré du module de l'expression (D-32). Notons également que cette expression est simplement multipliée par ε si l'on change $\mathbf{n}$ en $-\mathbf{n}$, de sorte que la probabilité correspondante est invariante dans ce changement.

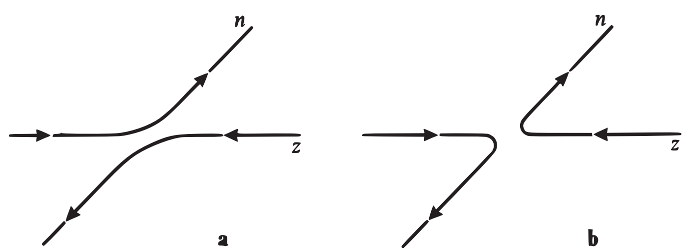


FIGURE 7 – *Collision entre deux particules identiques dans le repère du centre de masse : schématisation des processus physiques correspondant au terme direct et au terme d'échange. Les amplitudes de diffusion associées à ces deux processus interfèrent avec le signe plus pour les bosons, le signe moins pour les fermions.*

D-2-b. Situations dans lesquelles on peut ignorer le postulat de symétrisation

Si l'application du postulat de symétrisation était toujours indispensable, il serait impossible d'étudier les propriétés d'un système comprenant un nombre restreint de particules, puisqu'il faudrait tenir compte de toutes les particules de l'univers identiques à celles du système. Nous allons voir dans ce paragraphe qu'il n'en est rien. En effet, dans certaines conditions particulières, des particules identiques se comportent comme si elles étaient en fait de nature différente, et il n'est pas nécessaire alors de tenir compte du postulat de symétrisation pour obtenir des prévisions physiques correctes. Il semble naturel de penser, à partir des résultats du § D-2-a précédent, qu'une telle situation sera réalisée chaque fois que les termes d'échange introduits par le postulat de symétrisation sont nuls. Nous allons en donner deux exemples.

α. *Particules identiques situées dans deux régions distinctes de l'espace*

Considérons deux particules identiques, dont l'une est dans l'état individuel $|\varphi>$ et l'autre dans l'état $|\chi>$. Pour simplifier les notations, nous ignorerons leur

spin. Supposons que les supports des fonctions d'onde représentant les kets $|\varphi>$ et $|\chi>$ soient bien séparés dans l'espace :

$$\begin{cases} \varphi(\mathbf{r}) =<\mathbf{r}|\varphi>= 0 \quad \text{si} \quad \mathbf{r} \notin D \\ \chi(\mathbf{r}) =<\mathbf{r}|\chi>= 0 \quad \text{si} \quad \mathbf{r} \notin \Delta \end{cases} \tag{D-33}$$

les domaines D et Δ étant disjoints. On se trouve alors dans une situation analogue à celle de la mécanique classique (§ A-2) : tant que les domaines D et Δ ne se recouvrent pas, on peut "suivre" à la trace chacune des particules ; on s'attend donc à ce que l'application du postulat de symétrisation ne soit pas nécessaire.

On peut envisager dans ce cas de mesurer une observable liée à une seule des deux particules : il suffira pour cela de disposer l'appareil de mesure dans l'espace de façon qu'il ne puisse pas enregistrer ce qui se passe dans le domaine D, ou dans le domaine Δ ; si c'est D qui est ainsi exclu, la mesure concernera seulement la particule se trouvant dans Δ, et vice versa.

Imaginons maintenant une mesure portant simultanément sur les deux particules, mais effectuée à l'aide de deux appareils de mesure distincts, dont l'un est insensible aux phénomènes se produisant dans Δ, et l'autre à ceux de D. Comment calculer la probabilité d'obtenir un résultat donné ? Soient $|u>$ et $|v>$ les états individuels associés respectivement aux résultats des deux appareils de mesure. Les deux particules étant identiques, il faut en principe tenir compte du postulat de symétrisation. Dans l'amplitude de probabilité associée au résultat de mesure, le terme direct est alors $<u|\varphi><v|\chi>$, le terme d'échange $<u|\chi><v|\varphi>$. Or, la disposition spatiale des appareils de mesure implique que :

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &=<\mathbf{r}|u>= 0 \quad \text{si} \quad \mathbf{r} \in \Delta \\ v(\mathbf{r}) &=<\mathbf{r}|v>= 0 \quad \text{si} \quad \mathbf{r} \in D \end{aligned} \tag{D-34}$$

D'après (D-33) et (D-34), les fonctions d'onde $u(\mathbf{r})$ et $\chi(\mathbf{r})$ ont des supports disjoints, de même que $v(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{r})$, de sorte que :

$$<u|\chi>=<v|\varphi>= 0 \tag{D-35}$$

Le terme d'échange est donc nul. Il est par conséquent inutile, dans la situation considérée, de faire appel au postulat de symétrisation. On obtient en effet directement le résultat cherché en raisonnant comme si les particules étaient de natures différentes, et en affectant par exemple le numéro 1 à celle qui se trouve dans le domaine D et le numéro 2 à celle qui est située dans Δ : avant la mesure, l'état du système est alors décrit par le ket $|1:\varphi\ ;\ 2:\chi>$, et au résultat de mesure envisagé est associé le ket $|1:u\ ;\ 2:v>$; leur produit scalaire donne l'amplitude de probabilité $<u|\varphi><v|\chi>$. Le raisonnement précédent montre que l'existence de particules identiques n'empêche pas l'étude séparée de systèmes restreints, constitués d'un petit nombre de particules.

Remarque:

Dans l'état initial choisi, les deux particules sont situées dans deux régions distinctes de l'espace ; de plus, nous avons défini l'état du système par la donnée de deux états individuels. On peut se demander si, après évolution du système, il est encore

possible d'étudier l'une des particules en ignorant l'autre ; il faut pour cela, non seulement que les deux particules restent dans deux régions distinctes de l'espace, mais encore qu'elles n'interagissent pas. En effet, que les particules soient identiques ou non, une interaction introduit toujours des corrélations entre elles, et il n'est plus possible de décrire chacune d'elles par un vecteur d'état individuel.

β. Particules pouvant être identifiées par la direction de leur spin

Considérons une collision élastique entre deux particules identiques de spin 1/2 (électrons par exemple), et supposons que les interactions dépendant des spins puissent être négligées, de telle sorte que les états de spin des deux particules se conservent au cours de la collision. Si ces états de spin sont initialement orthogonaux, ils permettent alors de distinguer à tout instant les deux particules, comme le ferait une propriété intrinsèque si elles n'étaient pas identiques ; par conséquent, le postulat de symétrisation doit ici aussi être sans effet.

Effectivement, reprenons dans ce cas le calcul du § D-2-a-β. Le ket physique initial sera par exemple (Fig. 8a) :

$$|\psi_i>= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{21})|1 : p\mathbf{e}_z, + \ ; \ 2 : -p\mathbf{e}_z, - > \qquad \text{(D-36)}$$

(où le symbole + ou − ajouté après chaque impulsion indique le signe de la composante du spin suivant un axe déterminé) ; l'état final auquel on s'intéresse (Fig. 8b) sera décrit par :

$$|\psi_f>= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{21})|1 : p\mathbf{n}, + \ ; \ 2 : -p\mathbf{n}, - > \qquad \text{(D-37)}$$

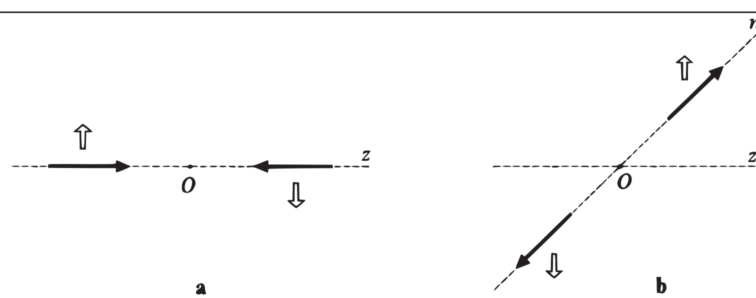


FIGURE 8 – *Collision entre deux particules identiques de spin* 1/2 *dans le repère du centre de masse : impulsions et spins des deux particules dans l'état initial (fig. a), et dans l'état final trouvé lors de la mesure (fig. b). Si les interactions entre les deux particules sont indépendantes des spins, l'orientation des spins ne change pas au cours de la collision ; lorsque les deux particules ne sont pas dans le même état de spin avant la collision (cas de la figure), il est possible de déterminer le "chemin" suivi par le système pour arriver à un état final donné : par exemple, le seul processus de diffusion qui conduise à l'état final de la figure b, et qui ait une amplitude non nulle, est du type de celui de la Figure 7a.*

Dans ces conditions, seul le premier terme de la formule (D-32) est différent de zéro. Le second s'écrit en effet :

$$< 1 : -p\mathbf{n}, - \; ; \; 2 : p\mathbf{n}, + |U(t_1, t_0)| 1 : p\mathbf{e}_z, + \; ; \; 2 : -p\mathbf{e}_z, - > \tag{D-38}$$

C'est l'élément de matrice d'un opérateur indépendant du spin (par hypothèse) entre deux kets dont les états de spin sont orthogonaux ; il est donc nul. Par conséquent, on obtiendrait le même résultat si l'on traitait directement les deux particules comme différentes, c'est-à-dire si l'on n'antisymétrisait pas les kets initial et final, et si l'on associait l'indice 1 à l'état de spin $|+>$ et l'indice 2 à l'état de spin $|->$. Bien entendu, ceci n'est plus possible si l'opérateur d'évolution U, c'est-à-dire l'hamiltonien H du système, dépend des spins.

Références et conseils de lecture :

L'importance des interférences entre termes directs et d'échange est soulignée dans Feynman III (1.2), § 3.4 et Chap. 4.

Statistiques quantiques : Reif (8.4), Kittel (8.2).

Groupe des permutations : Messiah (1.17), app. D, §IV ; Wigner (2.23), Chap. 13 ; Bacry (10.31), §§41 et 42.

Effet du postulat de symétrisation sur les spectres moléculaires : Herzberg (12.4), Vol. I, Chap. III, §2f.

Article de vulgarisation : Gamow (1.27).

COMPLÉMENTS DU CHAPITRE XIV

A_{XIV} : ATOMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS. CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES	Etude simple des atomes à plusieurs électrons dans l'approximation du champ central. Discussion des conséquences du principe d'exclusion de Pauli et introduction de la notion de configuration. Reste à un niveau qualitatif.
B_{XIV} : NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME D'HÉLIUM : CONFIGURATIONS, TERMES, MULTIPLETS	Etude, dans le cas de l'atome d'hélium, de l'effet de la répulsion électrostatique entre électrons, ainsi que des interactions magnétiques ; introduction des notions de terme et de multiplet. Peut être réservé pour une étude ultérieure.
C_{XIV} : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES D'UN GAZ D'ÉLECTRONS. APPLICATION AUX SOLIDES	Etude de l'état fondamental d'un gaz d'électrons libres enfermés dans une “boîte”. Introduction de la notion d'énergie de Fermi et des conditions aux limites périodiques. Généralisation aux électrons dans les solides et discussion qualitative sur le lien entre conductibilité électrique et position du niveau de Fermi. Difficulté moyenne. L'accent est mis sur les discussions physiques. Peut être considéré comme faisant suite au Complément F_{XI}.
D_{XIV} : EXERCICES	

Complément A_{XIV}

Atomes à plusieurs électrons. Configurations électroniques

1 L'approximation du champ central 1475
1-a Difficultés liées aux interactions entre électrons 1476
1-b Principe de la méthode 1476
1-c Niveaux d'énergie de l'atome 1477
2 Configurations électroniques des divers éléments . . . 1479

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène ont été étudiés en détail dans le Chapitre VII. Une telle étude est considérablement simplifiée par le fait que l'atome d'hydrogène ne possède qu'un seul électron : le principe de Pauli n'intervient pas alors ; de plus, en utilisant le référentiel du centre de masse, on peut se ramener au calcul des niveaux d'énergie d'une particule unique (particule relative) soumise à l'action d'un potentiel central.

Dans ce complément, nous allons aborder l'étude des atomes à plusieurs électrons, pour lesquels les simplifications précédentes ne se produisent pas. En effet, si l'on se place dans le repère du centre de masse, il faut résoudre un problème où interviennent plusieurs particules non indépendantes ; nous verrons qu'il s'agit là d'un problème compliqué, et nous nous contenterons d'en donner une solution approchée, en utilisant l'approximation du champ central (dont nous indiquerons simplement l'idée générale, sans entrer dans le détail des calculs). De plus, le principe de Pauli joue, comme nous allons le montrer, un rôle important.

1. L'approximation du champ central

Considérons un atome à Z électrons. La masse de son noyau étant considérablement plus grande (plusieurs milliers de fois) que celle des électrons, le centre de masse de l'atome coïncide pratiquement avec le noyau, que nous supposerons donc immobile à l'origine des coordonnées[1]. L'hamiltonien décrivant le mouvement des électrons s'écrit alors, si l'on néglige les corrections relativistes et en particulier les termes dépendant du spin :

$$H = \sum_{i=1}^{z} \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{z} \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \tag{1}$$

Nous avons numéroté arbitrairement les électrons de 1 à Z, et posé :

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{2}$$

où q est la charge de l'électron. Le premier terme de l'hamiltonien (1) représente l'énergie cinétique totale du système des Z électrons ; le second provient de l'attraction exercée sur chacun d'eux par le noyau, qui porte une charge positive égale à

1. Nous faisons ici une approximation qui revient à négliger l'effet d'entraînement du noyau.

$-Zq$; le dernier décrit la répulsion mutuelle des électrons [notons que la sommation porte ici sur les $Z(Z-1)/2$ façons différentes d'apparier les Z électrons].

L'hamiltonien (1) est trop compliqué pour qu'il soit possible de résoudre exactement son équation aux valeurs propres, même dans le cas le plus simple de l'hélium ($Z = 2$).

1-a. Difficultés liées aux interactions entre électrons

En l'absence du terme d'interaction mutuelle $\sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ dans H, les électrons seraient indépendants. Il serait alors facile de déterminer les énergies de l'atome : il suffirait d'effectuer la somme des énergies des Z électrons placés individuellement dans le potentiel coulombien $-Ze^2/r$, de sorte que la théorie développée au Chapitre VII donnerait immédiatement le résultat. Quant aux états propres de l'atome, ils seraient obtenus en antisymétrisant le produit tensoriel des états stationnaires des divers électrons.

C'est donc la présence du terme d'interaction mutuelle qui empêche une solution exacte du problème. On pourrait alors envisager de traiter ce terme par la théorie des perturbations. Cependant, une évaluation grossière de son importance relative montre qu'on n'obtiendrait pas ainsi une bonne approximation. En effet, on s'attend à ce que la distance $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ entre deux électrons soit en moyenne de l'ordre de grandeur de la distance R_i d'un électron au noyau ; le rapport ρ entre le troisième terme de la formule (1) et le second vaut donc sensiblement :

$$\rho \simeq \frac{\frac{1}{2}Z(Z-1)}{Z^2} \tag{3}$$

ρ varie entre 1/4 pour $Z = 2$ et 1/2 pour Z grand devant 1 ; par conséquent, le traitement en perturbation du terme d'interaction mutuelle pourrait à la rigueur donner des résultats à peu près satisfaisants pour l'hélium ($Z = 2$), mais il est hors de question de l'appliquer aux autres atomes (ρ atteint déjà 1/3 pour $Z = 3$). Il faut donc imaginer une méthode d'approximation plus élaborée.

1-b. Principe de la méthode

Pour comprendre la notion de champ central, raisonnons en termes semi-classiques. Intéressons-nous à un électron particulier (i). En première approximation, l'existence des $Z-1$ autres électrons se manifeste pour lui par le fait que leur distribution de charge compense partiellement l'attraction électrostatique du noyau. Dans le cadre de cette approximation, on peut considérer que l'électron (i) se déplace dans un potentiel ne dépendant que de sa position $\mathbf{r}_i$ et prenant en compte l'effet moyen de la répulsion des autres électrons. On prend en fait un potentiel $V_c(r_i)$ ne dépendant que du module de $\mathbf{r}_i$ et appelé “potentiel central” de l'atome étudié. Bien entendu, ceci ne peut être qu'une approximation : le mouvement de l'électron (i) influence en réalité celui des ($Z-1$) autres électrons, de sorte qu'il n'est pas possible d'ignorer les corrélations qui existent entre eux ; de plus, lorsque l'électron (i) se trouve au voisinage immédiat d'un autre électron (j), la répulsion exercée par ce dernier devient prépondérante et la force correspondante n'est pas centrale. Cependant, l'idée d'un potentiel moyen apparaît encore plus valable en mécanique quantique, où la délocalisation des électrons répartit leur charge dans une région étendue de l'espace.

Les considérations précédentes conduisent alors à écrire l'hamiltonien (1) sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^{z} \left[\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right] + W \tag{4}$$

avec :

$$W = -\sum_{i=1}^{z} \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{i=1}^{z} V_c(R_i) \tag{5}$$

Si le potentiel central $V_c(r_i)$ est convenablement choisi, W doit jouer, dans l'hamiltonien H, le rôle d'une faible correction. L'approximation du champ central consiste alors à négliger cette correction, c'est-à-dire à prendre l'hamiltonien approché :

$$H_0 = \sum_{i=1}^{z} \left[\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e} + V_c(R_i) \right] \tag{6}$$

L'opérateur W sera ensuite traité comme une perturbation de H_0 (*cf.* Complément $\mathrm{B_{XIV}}$, § 2). La diagonalisation de H_0 conduit alors à un problème de *particules indépendantes* : pour obtenir les états propres de H_0, il suffit de déterminer ceux de l'hamiltonien à un électron :

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V_c(R) \tag{7}$$

Les définitions (4) et (5) ne fixent bien sûr pas le potentiel central $V_c(r)$, puisqu'on a toujours $H = H_0 + W$ quel que soit $V_c(r)$. Cependant, pour que W puisse être valablement traité comme une perturbation de H_o, il faut que $V_c(r)$ soit judicieusement choisi. Nous n'aborderons pas ici le problème de l'existence et de la détermination d'un tel potentiel optimal. Il s'agit en effet d'un problème compliqué : le potentiel $V_c(r)$ auquel est soumis un électron donné dépend de la répartition spatiale des $(Z-1)$ autres électrons, et cette distribution dépend à son tour du potentiel $V_c(r)$, puisque les fonctions d'onde des $(Z-1)$ électrons doivent elles aussi être calculées à partir de $V_c(r)$. Il faut donc aboutir à une solution cohérente (on dit généralement "self-consistante"), dans laquelle les fonctions d'onde déterminées à partir de $V_c(r)$ donnent une distribution de charge qui reconstitue ce même potentiel $V_c(r)$.

1-c. Niveaux d'énergie de l'atome

Bien que la détermination précise du potentiel $V_c(r)$ exige des calculs assez longs, il est facile de prévoir le comportement de ce potentiel aux courtes distances et aux longues distances. On s'attend en effet à ce que, pour r petit, l'électron (i) considéré se trouve à l'intérieur de la distribution de charge créée par les autres électrons, de sorte qu'il "voit" alors uniquement le potentiel attractif du noyau ; au contraire, pour r grand, c'est-à-dire à l'extérieur du "nuage" formé par les $(Z-1)$ électrons traités globalement, tout se passe comme si l'on avait une charge ponctuelle unique située à l'origine des coordonnées et égale à la somme des charges du noyau

et du “nuage” [les $(Z-1)$ électrons font écran au champ du noyau]. Par conséquent (Fig. 1) :

$$V_c(r) \backsimeq -\frac{e^2}{r} \quad \text{for large } r$$
$$V_c(r) \backsimeq -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{for small } r \tag{8}$$

Pour les valeurs intermédiaires de r, les variations de $V_c(r)$ peuvent être plus ou moins compliquées, suivant l’atome considéré.

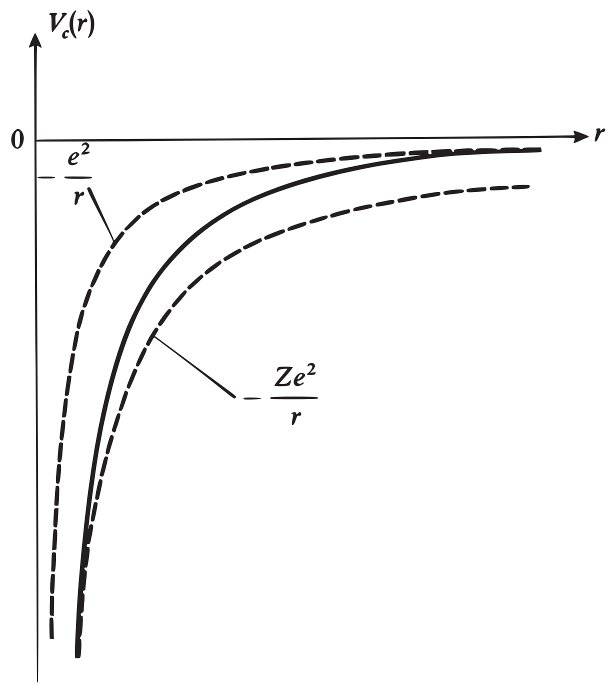


FIGURE *1 – Variations avec r du potentiel central* $V_c(r)$*. Les courbes en traits tiretés représentent le comportement de ce potentiel aux courtes distances* $(-Ze^2/r)$ *et aux longues distances* $(-e^2/r)$*.*

Bien que qualitatives, ces considérations permettent de se faire une idée du spectre de l’hamiltonien (7) à un électron. Comme $V_c(r)$ n’est pas simplement proportionnel à $1/r$, on n’observe plus la dégénérescence accidentelle qui se produit pour l’atome d’hydrogène (Chap. VII, § C-4-b) : les valeurs propres de l’hamiltonien (7) dépendent des deux nombres quantiques n et l [elles restent par contre indépendantes de m puisque $V_c(r)$ est central] ; l caractérise bien sûr la valeur propre de l’opérateur L^2, et n est par définition (comme pour l’atome d’hydrogène) la somme du nombre quantique azimutal l et du nombre quantique radial k provenant de la résolution de l’équation radiale correspondant à l ; n et l sont donc entiers et

vérifient :

$$0 \leqslant l \leqslant n-1 \tag{9}$$

Evidemment, pour une valeur donnée de l, les énergies $E_{n,l}$ croissent avec n :

$$E_{n,l} > E_{n',l} \quad \text{si } n > n' \tag{10}$$

Pour n fixé, l'énergie est d'autant plus basse que l'état propre correspondant est plus "pénétrant", c'est-à-dire que la probabilité de présence de l'électron au voisinage du noyau est plus grande [d'après (8), l'effet d'écran est alors plus faible] ; les énergies $E_{n,l}$ associées à la même valeur de n se classent donc dans l'ordre des moments cinétiques croissants :

$$E_{n,0} < E_{n,1} < \ldots < E_{n,n-1} \tag{11}$$

Il se trouve que l'ordre dans lequel se succèdent les différents niveaux est approximativement le même pour tous les atomes, bien que les valeurs absolues des énergies correspondantes varient évidemment avec Z. La Figure 2 indique cet ordre de succession, ainsi que le degré de dégénérescence $2(2l+1)$ de chaque niveau (le facteur 2 provenant du spin de l'électron) : les divers niveaux y sont désignés en notation spectroscopique (*cf.* Chap. VII, § C-4-b) ; ceux qui figurent à l'intérieur d'une même accolade sont très proches les uns des autres et même, dans certains atomes, pratiquement confondus (insistons sur le fait que la Figure 2 n'est pas un véritable diagramme d'énergie, mais simplement un schéma destiné à situer les valeurs propres $E_{n,l}$ les unes par rapport aux autres, sans respecter une échelle d'énergie tant soit peu réaliste).

Notons la grande différence entre le spectre d'énergie ainsi représenté et celui de l'atome d'hydrogène (*cf.* Chap. VII, Fig. 4) : comme nous l'avons déjà signalé, l'énergie dépend ici du nombre quantique orbital l et, de plus, l'ordre des niveaux est différent ; par exemple, la Figure 2 indique que la couche $4s$ a une énergie légèrement inférieure à celle de la couche $3d$, ce qui s'explique, comme nous l'avons vu plus haut, par le fait que la fonction d'onde $4s$ est plus pénétrante. Des interversions analogues se produisent pour les couches $n = 4$ et $n = 5$, etc... Ceci montre bien le rôle important de la répulsion entre électrons.

2. Configurations électroniques des divers éléments

Dans le cadre de l'approximation du champ central, les états propres de l'hamiltonien total H_0 de l'atome sont des déterminants de Slater, construits à partir des états électroniques individuels associés aux niveaux d'énergie $E_{n,l}$ que nous venons de décrire. On se trouve donc dans la situation envisagée au § D-1-a du Chapitre XIV : le niveau fondamental de l'atome est obtenu lorsque les Z électrons occupent les états individuels les plus bas compatibles avec le principe de Pauli ; le nombre maximum d'électrons pouvant avoir une énergie donnée $E_{n,l}$ est égal au degré de dégénérescence $2(2l+1)$ de cette énergie. On appelle *couche* l'ensemble des états individuels associés à une même énergie $E_{n,l}$, et *configuration électronique* de l'atome la liste des couches occupées avec, pour chacune d'elles, le nombre d'électrons qui s'y trouvent ; la notation utilisée sera précisée ci-dessous sur un certain nombre d'exemples. La notion de configuration joue également un rôle important en

ce qui concerne les propriétés chimiques des atomes : la connaissance des fonctions d'onde des divers électrons et des énergies correspondantes permet d'interpréter le nombre, la stabilité et la directivité des liaisons chimiques dans lesquelles cet atome peut se trouver engagé (*cf*. Complément E_{XII}).

Pour déterminer la configuration électronique d'un atome donné dans son état fondamental, il suffit de "remplir" successivement les différentes couches dans l'ordre indiqué sur la Figure 2 (en partant, bien sûr, du niveau $1s$) jusqu'à ce qu'on ait épuisé les Z électrons. C'est ce que nous allons faire en parcourant rapidement le tableau de Mendeleieff.

Dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, l'électron unique de cet atome occupe le niveau $1s$. L'élément suivant (hélium, $Z = 2$) a pour configuration électronique :

$$\text{He} : 1s^2 \tag{12}$$

ce qui signifie que les deux électrons occupent les deux états orthogonaux de la couche $1s$ (même fonction d'onde spatiale, états de spin orthogonaux). Vient ensuite le lithium ($Z = 3$), dont la configuration électronique s'écrit :

$$\text{Li} : 1s^2, 2s \tag{13}$$

En effet, la couche *1s* ne pouvant accueillir que deux électrons, le troisième doit se situer dans le niveau immédiatement supérieur, c'est-à-dire d'après la Figure 2 dans la couche $2s$. Celle-ci peut accepter un deuxième électron, ce qui donne pour la configuration électronique du béryllium ($Z = 4$) :

$$\text{Be} : 1s^2, 2s^2 \tag{14}$$

Pour $Z > 4$, c'est d'abord la couche $2p$ (*cf*. Fig. 2) qui se remplit progressivement, et ainsi de suite : au fur et à mesure que le nombre Z d'électrons augmente, il faut faire intervenir des couches électroniques plus élevées (sur la partie droite de la Figure 2, on a fait figurer, en face de chacune des premières couches, les symboles des atomes pour lesquels cette couche est la dernière occupée). On obtient ainsi les configurations des niveaux fondamentaux pour tous les atomes, ce qui permet d'expliquer la classification de Mendeleieff. Il faut noter toutefois que pour les niveaux très proches (ceux qui sont groupés dans des accolades sur la Figure 2), le remplissage peut se faire de manière irrégulière. Par exemple, bien que la Figure 2 donne pour la couche $4s$ une énergie plus faible que pour la couche $3d$, le chrome ($Z = 24$) a 5 électrons $3d$ alors que la couche $4s$ est incomplète. Des irrégularités semblables se produisent pour le cuivre ($Z = 29$), le niobium ($Z = 41$), etc.

Remarques:

(i) Les configurations électroniques que nous avons analysées caractérisent le niveau fondamental des divers atomes à l'approximation du champ central. Les niveaux excités les plus bas de l'hamiltonien H_0 sont obtenus lorsque l'un des électrons passe à un niveau individuel d'énergie supérieure à celle de la dernière couche occupée dans l'état fondamental. Nous verrons par exemple dans le Complément B_{XIV} que la première configuration excitée de l'atome d'hélium est :

$$1s,\ 2s \tag{15}$$

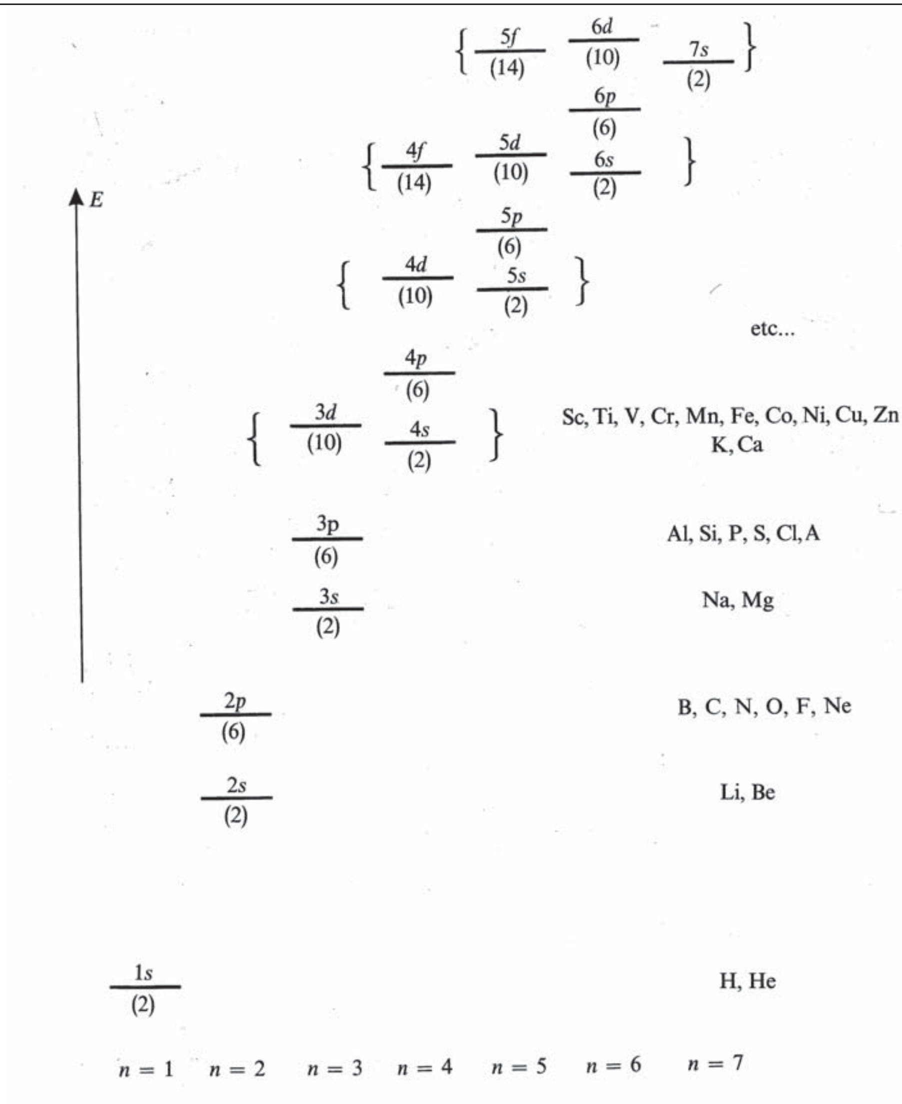


FIGURE 2 – *Schéma donnant l'ordre de succession des niveaux d'énergie (couches électroniques) dans un potentiel central du type de celui de la Figure 1. Pour chaque valeur de n, l'énergie croît avec l. La dégénérescence de chaque niveau est indiquée entre parenthèses. Les niveaux figurant à l'intérieur d'une même accolade sont très proches les uns des autres, et leur disposition relative peut varier d'un atome à l'autre. Sur la partie droite de la figure, on a indiqué les symboles chimiques des atomes pour lesquels la couche électronique figurant sur la même ligne est la dernière occupée dans la configuration fondamentale.*

(*ii*) A une configuration électronique terminée par une couche complète est

associé un seul déterminant de Slater non nul, puisqu'il y a alors autant d'électrons que d'états individuels orthogonaux. Ainsi, le niveau fondamental des gaz rares $(\ldots, ns^2, np^6)$ est non dégénéré, de même que celui des alcalino-terreux $(\ldots, ns^2)$. Au contraire, lorsque le nombre d'électrons externes est inférieur au degré de dégénérescence du dernier niveau occupé, le niveau fondamental de l'atome est dégénéré : pour les alcalins $(\ldots, ns)$, le degré de dégénérescence est égal à 2 ; pour le carbone ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$), il vaut $C_6^2 = 15$, car on peut choisir de façon quelconque deux états individuels parmi les six orthogonaux qui constituent la couche $2p$.

(*iii*) On peut montrer que, pour une couche complète, le moment cinétique total est nul, ainsi d'ailleurs que le moment cinétique orbital total et le spin total (sommes respectivement des moments cinétiques orbitaux et des spins des électrons occupant cette couche). Par conséquent, le moment cinétique d'un atome[2] est dû uniquement à ses électrons externes. Ainsi, le moment cinétique total d'un atome d'hélium dans son état fondamental est nul, celui d'un alcalin égal à 1/2 (un seul électron externe de moment cinétique orbital nul et de spin 1/2).

Références et conseils de lecture :

Pauling et Wilson (1.9), Chap. IX ; Levine (12.3), Chap. 11, §§ 1, 2 et 3 ; Kuhn (11.1), Chap. IV, §§ A et B ; Schiff (1.18), §47 ; Slater (1.6), Chap. 6 ; Landau et Lifshitz (1.19), §§ 68, 69 et 70. Voir également les références du Chap. XI (méthodes de Hartree et Hartree-Fock).

Modèle en couches en physique nucléaire : Valentin (16.1), Chap. VI ; Preston (16.4), Chap. 7 ; Deshalit and Feshbach (16.6), Chap. IV et V. Voir aussi les articles de Mayer (16.20), Peierls (16.21) et Baranger (16.22).

2. Le moment cinétique dont il est question ici est celui du cortège électronique de l'atome ; le noyau possède également un moment cinétique qu'il faudrait en toute rigueur ajouter au précédent.

Complément B_{XIV}

Niveaux d'énergie de l'atome d'Hélium : configurations, termes, multiplets

1 Approximation du champ central. Configurations . . . 1483
- 1-a Hamiltonien électrostatique 1483
- 1-b Configuration fondamentale et premières configurations excitées 1484
- 1-c Dégénérescence des configurations 1484

2 Effet de la répulsion électrostatique entre électrons : énergie d'échange, termes spectraux 1486
- 2-a Choix d'une base de $\mathcal{E}(n, l; n', l')$ adaptée aux symétries de W 1486
- 2-b Termes spectraux. Notation spectroscopique 1489
- 2-c Discussion physique 1489

3 Niveaux de structure fine ; multiplets 1494

Dans le complément précédent, nous avons étudié les atomes à plusieurs électrons dans le cadre de l'approximation du champ central où les électrons sont indépendants, ce qui nous a permis d'introduire la notion de configuration. Nous allons évaluer les corrections à apporter à cette approximation, en tenant compte de façon plus précise de la répulsion électrostatique entre électrons. Pour simplifier les raisonnements, nous nous limiterons à l'atome à plusieurs électrons le plus simple, c'est-à-dire l'atome d'hélium. Nous allons montrer que, sous l'effet de la répulsion électrostatique entre électrons, les configurations de cet atome (§ 1) se scindent en termes spectraux (§ 2) ; ces derniers donnent eux-mêmes naissance à des multiplets de structure fine (§ 3) lorsqu'on tient compte de termes plus petits dans l'hamiltonien atomique (interactions magnétiques). Les notions que nous allons ainsi dégager peuvent être généralisées aux atomes plus complexes.

1. Approximation du champ central. Configurations

1-a. Hamiltonien électrostatique

Comme dans le complément précédent, nous ne tenons compte d'abord que des forces électrostatiques, et écrivons l'hamiltonien de l'atome d'hélium [formule (C-24) du Chapitre XIV] sous la forme :

$$H = H_0 + W \tag{1}$$

où :

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2m_e} + V_c(R_1) + V_c(R_2) \tag{2}$$

et :

$$W = -\frac{2e^2}{R_1} - \frac{2e^2}{R_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - V_c(R_1) - V_c(R_2) \tag{3}$$

Le potentiel central $V_c(r)$ est choisi de manière que W représente une correction faible devant H_0.

Lorsqu'on néglige W, les électrons peuvent être considérés comme indépendants (bien que l'on tienne compte en partie de leur répulsion électrostatique moyenne grâce au potentiel V_c) ; les niveaux d'énergie de H_0 définissent alors les configurations électroniques que nous allons étudier dans ce paragraphe. Nous étudierons ensuite au § 2 l'effet de W en utilisant la théorie des perturbations stationnaires.

1-b. Configuration fondamentale et premières configurations excitées

D'après la discussion du Complément A_{XIV} (§ 2), les configurations de l'atome d'hélium sont définies par la donnée des nombres quantiques n, l et n', l' relatifs aux deux électrons (plongés dans le potentiel central V_c) ; l'énergie correspondante E_c s'écrit :

$$E_c = E_{n,l} + E_{n',l'} \tag{4}$$

Ainsi (Fig. 1), la configuration fondamentale, notée $1s^2$, est obtenue lorsque les deux électrons sont dans la couche $1s$, la première configuration excitée $1s$, $2s$ lorsqu'un électron est dans la couche $1s$, l'autre dans la couche $2s$; de même, la deuxième configuration excitée est la configuration $2s$, $2p$.

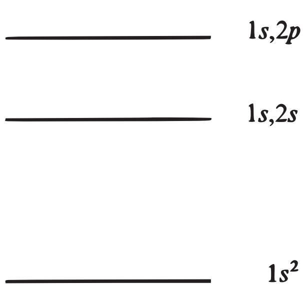


FIGURE *1 – Configuration fondamentale et premières configurations excitées de l'atome d'hélium (l'échelle d'énergie n'est pas respectée).*

Les configurations excitées de l'atome d'hélium sont de la forme $1s$, $n'l'$. En fait, il existe également des configurations "doublement excitées" du type nl, $n'l'$ (avec n, $n' > 1$). Mais, pour l'hélium, leur énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation E_I de l'atome (limite de l'énergie de la configuration $1s$, $n'l'$ lorsque $n' \to \infty$), de sorte que la plupart des états correspondants sont très instables : ils tendent à se dissocier rapidement en un ion et un électron, et on les appelle "états auto-ionisants" . Il existe cependant des niveaux appartenant à des configurations doublement excitées qui ne sont pas auto-ionisants, et se désexcitent par émission de photons ; certaines des raies spectrales correspondantes ont été observées expérimentalement.

1-c. Dégénérescence des configurations

Comme V_c est central et ne dépend pas des spins, l'énergie d'une configuration ne dépend pas des nombres quantiques magnétiques m et m' ($-l \leqslant m \leqslant l$, $-l' \leqslant m' \leqslant l'$) et des nombres quantiques de spin ε et ε' ($\varepsilon = \pm$, $\varepsilon' = \pm$) associés aux deux électrons. La plupart des configurations sont donc dégénérées ; c'est cette dégénérescence que nous allons maintenant calculer.

Un état appartenant à une configuration est défini par la donnée des quatre nombres quantiques (n, l, m, ε) et $(n', l', m', \varepsilon')$ relatifs à chaque électron. Comme les électrons sont des particules identiques, il faut tenir compte du postulat de symétrisation. Le ket physique associé à cet état s'écrit d'après les résultats du § C-3-b du Chapitre XIV sous la forme :

$$|n, l, m, \varepsilon; n', l', m', \varepsilon' >= \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{21})|1 : n, l, m, \varepsilon; 2 : n', l', m', \varepsilon' > \tag{5}$$

Le principe de Pauli exclut les états du système pour lesquels les deux électrons seraient dans le même état quantique individuel ($n = n'$, $l = l'$, $m = m'$, $\varepsilon = \varepsilon'$). D'après la discussion du § C-3-b du Chapitre XIV, l'ensemble des kets physiques (5) pour lesquels n, l, n', l', sont fixés et qui ne sont pas nuls (c'est-à-dire pas exclus par le principe de Pauli) constitue une base orthonormée dans le sous-espace $\mathcal{E}(n, l; n', l')$ de $\mathcal{E}_A$ associé à la configuration nl, $n'l'$.

Pour évaluer la dégénérescence d'une configuration $nl, n'l'$ nous distinguerons deux cas :

(i) Les deux électrons ne sont pas dans la même couche (on n'a pas $n = n'$ et $l = l'$).

Les états individuels des deux électrons ne peuvent alors jamais coïncider, et m, m', ε, ε' peuvent prendre indépendamment n'importe quelle valeur. La dégénérescence de la configuration est par suite égale à :

$$2(2l + 1) \times 2(2l' + 1) = 4(2l + 1)(2l' + 1) \tag{6}$$

Les configurations $1s$, $2s$ et $1s$, $2p$ entrent dans cette catégorie ; elles ont des dégénérescences respectivement égales à 4 et 12.

(ii) Les deux électrons sont dans la même couche ($n = n'$ et $l = l'$).

Dans ce cas, il faut exclure les états pour lesquels $m = m'$ et $\varepsilon = \varepsilon'$. Le nombre d'états quantiques individuels distincts étant égal à $2(2l + 1)$, le degré de dégénérescence de la configuration nl^2 est égal au nombre de paires que l'on peut former à partir de ces états individuels ($cf.$ § C-3-b du Chapitre XIV), c'est-à-dire à :

$$C^2_{2(2l+1)} = (2l + 1)(4l + 1) \tag{7}$$

Ainsi, la configuration $1s^2$, qui entre dans cette catégorie, n'est pas dégénérée. Il est intéressant de développer le déterminant de Slater correspondant à cette configuration ; si l'on fait, dans la formule (5), $n = n' = 1$, $l = l' = m = m' = 0$, $\varepsilon = +$, $\varepsilon' = -$, on obtient, en mettant en facteur la partie d'espace :

$$|1s^2 >= |1 : 1, 0, 0; 2 : 1, 0, 0 > \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 : +; 2 : - > - |1 : -; 2 : + >) \tag{8}$$

On reconnaît, dans la partie de spin de (8), l'expression de l'état singulet $|S = 0, M_s = 0 >$, S et M_s étant les nombres quantiques relatifs au spin total $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ ($cf.$ Chap. X, § B-4). Ainsi, bien que l'hamiltonien H_0 ne dépende pas des spins, les contraintes introduites par le postulat de symétrisation imposent au spin total du niveau fondamental d'avoir une valeur nulle $S = 0$.

2. Effet de la répulsion électrostatique entre électrons : énergie d'échange, termes spectraux

Etudions maintenant l'effet de W en utilisant la théorie des perturbations stationnaires. Il faut pour cela diagonaliser la restriction de W à l'intérieur du sous-espace $\mathcal{E}(n,l;n',l')$ associé à la configuration nl, $n'l'$. Les valeurs propres de la matrice correspondante donnent les corrections d'ordre un en W à l'énergie E_c de la configuration, les états propres associés étant les états propres à l'ordre zéro.

Pour calculer la matrice représentant W à l'intérieur de $\mathcal{E}(n,l;n',l')$, on peut choisir a priori n'importe quelle base, en particulier la base des kets (5). En fait, on a intérêt à utiliser une base qui soit bien adaptée aux symétries de W. Nous allons voir qu'on peut effectivement choisir d'emblée une base dans laquelle la restriction de W est diagonale.

2-a. Choix d'une base de $\mathcal{E}(n,l;n',l')$ adaptée aux symétries de W

α. Moment orbital total **L** *et spin total* **S**

W ne commute pas avec les moments cinétiques orbitaux individuels $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$ de chacun des électrons ; cependant, nous avons déjà montré (*cf*. Chap. X, § A-2) que, si **L** désigne le moment cinétique orbital total :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \tag{9}$$

on a :

$$[W, \mathbf{L}] = [\frac{e^2}{R_{12}}, \mathbf{L}] = 0 \tag{10}$$

Donc, **L** est une constante du mouvement [1]. De plus, comme W n'agit pas dans l'espace des états de spin, il en est de même pour le spin total **S** :

$$[W, \mathbf{S}] = \mathbf{0} \tag{11}$$

Considérons alors l'ensemble des quatre opérateurs $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, L_z, S_z. Ils commutent entre eux et avec W ; nous allons montrer qu'ils constituent un E.C.O.C. dans le sous-espace $\mathcal{E}(n,l;n',l')$ de $\mathcal{E}_A$, ce qui nous permettra au § 2-b de trouver directement les valeurs propres de la restriction de W à ce sous-espace.

Revenons pour cela à l'espace $\mathcal{E}$ produit tensoriel des espaces des états $\mathcal{E}(1)$ et $\mathcal{E}(2)$ relatifs aux deux électrons numérotés de façon arbitraire. Le sous-espace $\mathcal{E}(n,l;n',l')$ de $\mathcal{E}_A$ associé à la configuration nl, nl' s'obtient en antisymétrisant [2] les divers kets du sous-espace $\mathcal{E}_{n,l}(1) \otimes \mathcal{E}_{n',l'}(2)$ de $\mathcal{E}$. Si l'on choisit dans ce sous-espace la base $|1 : n,l,m,\varepsilon > \otimes |2 : n',l',m',\varepsilon' >$, on obtient par antisymétrisation la base des kets physiques (5).

On sait cependant, d'après les résultats du Chapitre X, que l'on peut également choisir dans $\mathcal{E}_{n,l}(1) \otimes \mathcal{E}_{n',l'}(2)$ une autre base constituée de vecteurs propres

1. Ce résultat est lié au fait que, lors d'une rotation portant à la fois sur les deux électrons, leur distance mutuelle R_{12} reste invariante ; par contre, elle change si l'on tourne individuellement un seul des deux électrons, et c'est pourquoi W ne commute ni avec $\mathbf{L}_1$, ni avec $\mathbf{L}_2$.

2. On pourrait aussi bien partir du sous-espace $\mathcal{E}_{n',l'}(1) \otimes \mathcal{E}_{n,l}(2)$ [*cf*. remarque (*i*) du § B-2-c du Chapitre XIV, p. 1450].

communs à $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$, S_z et entièrement définie par la donnée des valeurs propres correspondantes ; nous noterons cette base :

$$|1:n,l;2:n',l';L,M_L>\otimes|S,M_S> \tag{12}$$

avec :

$$\begin{cases} L = l+l', l+l'-1, \ldots, |l-l'| \\ S = 1, 0 \end{cases} \tag{13}$$

Comme $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$, S_z sont tous des opérateurs symétriques (ils commutent avec P_{21}), les vecteurs (12) demeurent après antisymétrisation vecteurs propres de $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$, S_z. avec des valeurs propres inchangées (certains d'entre eux peuvent bien sûr avoir une projection nulle sur $\mathcal{E}_A$, auquel cas les états physiques correspondants sont exclus par le principe de Pauli ; voir § β plus loin). Les kets non nuls obtenus par antisymétrisation de (12) sont donc orthogonaux puisqu'ils correspondent à des valeurs propres différentes d'au moins une des quatre observables considérées. Comme ils engendrent $\mathcal{E}(n,l;n',l')$, ils constituent une base orthonormée de ce sous-espace, que nous noterons :

$$\left\{|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S>\right\} \tag{14}$$

avec :

$$\begin{aligned} &|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S> \\ &\qquad = c(1-P_{21})\left\{|1:n,l;2:n',l';L,M_L>\otimes|S,M_S\right\}> \end{aligned} \tag{15}$$

c étant une constante de normalisation. $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$, S_z forment donc un E.C.O.C. à l'intérieur de $\mathcal{E}(n,l;n',l')$.

Introduisons alors l'opérateur de permutation $P_{21}^{(S)}$ dans l'espace des états de spin :

$$P_{21}^{(S)}|1:\varepsilon;2:\varepsilon'>=|1:\varepsilon';2:\varepsilon> \tag{16}$$

Nous avons montré au § B-4 du Chapitre X [cf. remarque (ii)] que :

$$P_{21}^{(S)}|S,M_S>=(-1)^{S+1}|S,M_S> \tag{17}$$

D'autre part, si $P_{21}^{(0)}$ est l'opérateur de permutation dans l'espace des états des variables orbitales, on a :

$$P_{21} = P_{21}^{(0)}\otimes P_{21}^{(S)} \tag{18}$$

En utilisant (17) et (18), on peut finalement mettre (15) sous la forme :

$$\begin{aligned} &|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S> \\ &\qquad = c\left\{[1-(-1)^{S+1}\ P_{21}^{(0)}]|1:n,l;2:n',l';L,M_L>\right\}\otimes|S,M_S> \end{aligned} \tag{19}$$

β. Contraintes imposées par le postulat de symétrisation

Nous avons vu plus haut que la dimension de $\mathcal{E}(n,l;n',l')$ n'est pas toujours égale à $4(2l+1)(2l'+1)$, c'est-à-dire à la dimension de $\mathcal{E}_{n,l}(1)\otimes\mathcal{E}_{n',l'}(2)$. Certains kets de $\mathcal{E}_{n,l}(1)\otimes\mathcal{E}_{n',l'}(2)$ peuvent donc avoir une projection nulle sur $\mathcal{E}(n,l;n',l')$. Il est intéressant d'étudier les conséquences sur la base (14) de cette contrainte imposée par le postulat de symétrisation.

Supposons tout d'abord que les deux électrons n'occupent pas la même couche. Il est facile alors de voir que la partie orbitale de (19) est une somme ou une différence de deux kets orthogonaux, et n'est par suite jamais nulle[3]. Comme il en est de même de $|S,M_S>$, on en déduit que toutes les valeurs possibles de L et S [*cf*. formule (13)] sont permises. Par exemple, pour la configuration $1s$, $2s$, on peut avoir $S=0$, $L=0$ et $S=1$, $L=0$; pour la configuration $1s$, $2p$, on peut avoir $S=0$, $L=1$ et $S=1$, $L=1$, etc...

Si l'on suppose maintenant que les deux électrons occupent la même couche, on a $n=n'$ et $l=l'$, et certains kets (19) peuvent être nuls. En effet, écrivons $|1:n,l;2:n',l';L,M_L>$ sous la forme :

$$|1:n,l;2:n',l';L,M_L> \\ = \sum_m \sum_{m'} <l,l';m,m'|L,m_L> |1:n,l,m;2:n',l',m'> \quad (20)$$

D'après la relation (25) du Complément B_X :

$$<l,l;m,m'|L,M_L> = (-1)^L <l,l;m',m|L,M_L> \quad (21)$$

En utilisant (20), on obtient alors :

$$P_{21}^{(0)}|1:n,l;2:n,l;L,M_L> = (-1)^L|1:n,l;2:n,l;L,M_L> \quad (22)$$

Reportons ce résultat dans (19) ; nous obtenons[4] :

$$|n,l;n,l;L,M_L;S,M_S> = \begin{cases} 0 & \text{si } L+S \text{ impair} \\ |1:n,l;2:n,l;L,M_L>\otimes|S,M_S> & \text{si } L+S \text{ pair} \end{cases} \quad (23)$$

Donc L et S ne peuvent être quelconques : $L+S$ doit être pair. En particulier, pour la configuration $1s^2$, on a forcément $L=0$, de sorte que $S=1$ est exclu. On retrouve ainsi un résultat déjà établi plus haut.

Notons enfin que le postulat de symétrisation introduit une corrélation étroite entre la symétrie de la partie orbitale et celle de la partie de spin du ket physique (19). Comme le ket total doit être antisymétrique et que la partie de spin est, suivant la valeur de S, symétrique ($S=1$) ou antisymétrique ($S=0$), la partie orbitale doit être antisymétrique lorsque $S=1$ et symétrique lorsque $S=0$. Nous verrons plus loin toute l'importance de ce point.

3. La constante de normalisation c est alors égale à $\frac{1}{\sqrt{2}}$.
4. La constante de normalisation c est alors égale à $1/2$.

2-b. Termes spectraux. Notation spectroscopique

W commute avec les quatre observables $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$, S_z qui forment un E.C.O.C. à l'intérieur de $\mathcal{E}(n,l;n',l')$; il s'ensuit que la restriction de W à l'intérieur de $\mathcal{E}(n,l;n',l')$ est d'emblée diagonale dans la base :

$$\left\{|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S>\right\} \qquad \text{et a pour valeurs propres :}$$

$$\delta(L,S) = <n,l;n',l';L,M_L;S,M_S|W|n,l;n',l';L,M_L;S,M_S> \tag{24}$$

Cette énergie ne dépend ni de M_L ni de M_S ; en effet, les relations (10) et (11) impliquent que W commute non seulement avec L_z et S_z mais également avec $L_\pm$ et $S_\pm$: W est donc un opérateur scalaire à la fois dans l'espace des états orbitaux et dans celui de spin (*cf.* Complément B_{VI}, §§ 5-b et 6-c).

A l'intérieur de chaque configuration $nl, n'l'$, on obtient ainsi des niveaux d'énergie $E_c(n,l;n',l') + \delta(L,S)$, repérés par les valeurs de L et de S ; chacun d'entre eux est $(2L+1)(2S+1)$ fois dégénéré. De tels niveaux sont appelés *termes spectraux* et notés de la façon suivante : à la valeur de L est associée, en notation spectroscopique (Chap. VII, § C-4-b), une lettre de l'alphabet ; on écrit la majuscule correspondante, et on ajoute, en haut et à gauche, un nombre égal à $2S+1$. Par exemple, la configuration $1s^2$ conduit à un seul terme spectral, noté ${}^1S$ (le ${}^3S$ étant, comme nous l'avons vu plus haut, interdit par le principe de Pauli) ; la configuration $1s$, $2s$ engendre deux termes, ${}^1S$ (non dégénéré) et ${}^3S$ (trois fois dégénéré) ; la configuration $1s$, $2p$, deux termes, ${}^1P$ (dégénérescence 3) et ${}^3P$ (dégénérescence 9) ; pour une configuration plus compliquée comme par exemple $2p^2$, on obtient (*cf.* § 2-a-β précédent) des termes spectraux ${}^1S$, ${}^1D$ et ${}^3P$ ($L+S$ doit être pair), etc...

Sous l'effet de la répulsion électrostatique, la dégénérescence de chaque configuration est donc partiellement levée (la configuration $1s^2$, non dégénérée, est simplement déplacée). Nous allons étudier de façon plus précise cette levée de dégénérescence sur l'exemple simple de la configuration $1s, 2s$ et essayer de comprendre pourquoi les deux termes ${}^1S$ et ${}^3S$ issus de cette configuration, qui diffèrent par la valeur du spin total, ont des énergies différentes alors que l'hamiltonien de départ est purement électrostatique.

2-c. Discussion physique

α. *Energies des termes spectraux issus de la configuration* $1s$, $2s$

Dans la configuration $1s$, $2s$, $l = l' = L = 0$; on obtient alors aisément à partir de (20) :

$$\begin{aligned} &|1:n=1,l=0\,;2:n'=2,l'=0;L=M_L=0> \\ &\qquad\qquad = |1:n=1,l=m=0;2:n'=2,l'=m'=0> \end{aligned} \tag{25}$$

vecteur que nous noterons plus simplement $|1:1s;2:2s>$. Si nous désignons par $|{}^3S,M_s>$ et $|{}^1S,0>$ les états correspondant aux deux termes spectraux ${}^3S$ et ${}^1S$ issus de la configuration $1s$, $2s$, on obtient, en portant (25) dans (19) :

$$|{}^3S,M_S> = \frac{1}{\sqrt{2}}[(1-P_{21}^{(0)}|1:1s;2:2s>]\otimes|S=1,M_S> \tag{26a}$$

$$|{}^1S,0> \;= \frac{1}{\sqrt{2}}[(1+P_{21}^{(0)}|1:1s;2:2s>]\otimes|S=0,M_S=0> \tag{26b}$$

Comme W n'agit pas sur les variables de spin, les valeurs propres données en (24) s'écrivent :

$$\delta(^3S) = \frac{1}{2} < 1 : 1s; 2 : 2s|(1 - P_{21}^{(0)})W(1 - P_{21}^{(0)})|1 : 1s; 2 : 2s > \tag{27a}$$

$$\delta(^1S) = \frac{1}{2} < 1 : 1s; 2 : 2s|(1 + P_{21}^{(0)})W(1 + P_{21}^{(0)})|1 : 1s; 2 : 2s > \tag{27b}$$

(on a utilisé le fait que $P_{21}^{(0)}$ est hermitique). De plus, $P_{21}^{(0)}$ commute avec W, et le carré de $P_{21}^{(0)}$ est l'opérateur identité ; donc :

$$(1 \pm P_{21}^{(0)})W(1 \pm P_{21}^{(0)}) = (1 \pm P_{21}^{(0)})^2 W = 2(1 \pm P_{21}^{(0)})W \tag{28}$$

Pour finir, il vient :

$$\delta(^3S) = K - J \tag{29a}$$

$$\delta(^1S) = K + J \tag{29b}$$

avec :

$$K = < 1 : 1s; 2 : 2s|W|1 : 1s; 2 : 2s > \tag{30}$$

$$J = < 1 : 1s; 2 : 2s|P_{21}^{(0)}W|1 : 1s; 2 : 2s > = < 1 : 2s; 2 : 1s|W|1 : 1s; 2 : 2s > \tag{31}$$

K représente donc un déplacement global de l'énergie des deux termes, et ne contribue pas à leur séparation. Par contre, J est plus intéressant car il introduit une différence d'énergie entre les termes ^3S et ^1S (*cf*. Fig. 2) ; aussi allons-nous l'étudier un peu plus en détail.

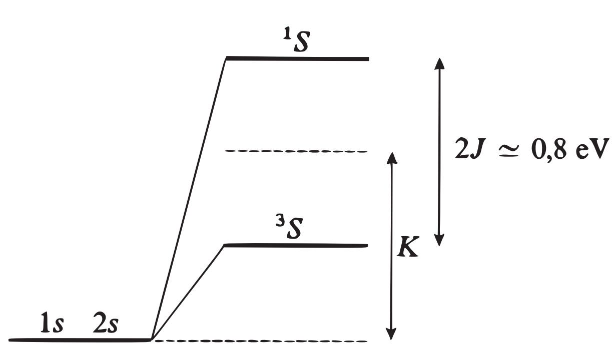


FIGURE 2 – *Disposition relative des termes spectraux ^1S et ^3S issus de la configuration $1s$, $2s$ de l'atome d'hélium. K représente un déplacement global de la configuration ; la levée de dégénérescence est proportionnelle à l'intégrale d'échange J.*

β. Intégrale d'échange

Reportons l'expression (3) de W dans (31) : il apparaît des termes de la forme :

$$< 1 : 2s; 2 : 1s|V_c(R_1)|1 : 1s; 2 : 2s > \\ =< 1 : 2s|V_c(R_1)|1 : 1s >< 2 : 1s|2 : 2s > \quad (32)$$

Or le produit scalaire des deux états orthogonaux $|2 : 1s >$ et $|2 : 2s >$ est nul, de sorte que l'expression (31) est égale à zéro. Le même type de raisonnement montre que les termes qui proviennent des opérateurs $v_c(R_2)$, $-2e^2/R_1$, $-2e^2/R_2$, sont également nuls ; en effet, chacun de ces opérateurs n'agit que dans l'espace des états d'un seul électron alors que l'état des deux électrons est différent dans le ket et dans le bra de (31). Pour finir, il reste :

$$J =< 1 : 2s; 2 : 1s|\frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}|1 : 1s; 2 : 2s > \quad (33)$$

J ne fait donc intervenir que la répulsion électrostatique entre les électrons.

Soient $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ les fonctions d'onde associées aux états $|n, l, m >$ (états stationnaires d'un électron dans le potentiel central V_c) :

$$\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r}) =< \mathbf{r}|n, l, m > \quad (34)$$

En représentation $\{|\mathbf{r} >\}$, le calcul de J donne à partir de (33) :

$$J = \int \mathrm{d}^3r_1 \int \mathrm{d}^3r_2 \; \varphi^*_{2,0,0}(\mathbf{r}_1) \; \varphi^*_{1,0,0}(\mathbf{r}_2) \; \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \; \varphi_{1,0,0}(\mathbf{r}_1) \; \varphi_{2,0,0}(\mathbf{r}_2) \quad (35)$$

Cette intégrale est appelée "intégrale d'échange ". Nous ne la calculerons pas explicitement ici ; signalons cependant qu'elle est positive.

γ. Origine physique de l'écart d'énergie entre les deux termes spectraux

On voit sur les expressions (26) et (27) que l'origine de l'écart d'énergie entre les termes ^3S et ^1S réside dans la différence de symétrie des parties orbitales des termes ^3S et ^1S : comme nous l'avons souligné à la fin du § 2.a, un terme triplet ($S = 1$) doit avoir une partie orbitale antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons, d'où l'apparition d'un signe – devant $P_{21}^{(0)}$ dans (26a) et (27a), alors qu'un terme singulet ($S = 0$) doit avoir une partie orbitale symétrique [signe + dans (26b) et (27b)].

On comprend donc la disposition relative des termes ^3S et ^1S, telle qu'elle apparaît sur la Figure 2. Pour le terme singulet, la fonction d'onde orbitale est symétrique par échange des deux électrons ; ces derniers ont alors une probabilité non nulle de se trouver au même point de l'espace ; c'est pourquoi la répulsion électrostatique, qui donne une énergie e^2/r_{12} grande lorsque les électrons sont proches, augmente notablement l'énergie de l'état singulet. Par contre, pour l'état triplet, la fonction orbitale est antisymétrique par échange des deux électrons ; ces derniers ont alors une probabilité nulle de se trouver au même point de l'espace, et la valeur moyenne de la répulsion électrostatique est plus faible. Donc, la différence d'énergie entre les états singulet et triplet provient du fait que les corrélations entre les variables orbitales des deux électrons sont, par suite du postulat de symétrisation, différentes suivant la valeur du spin total.

δ. Analyse du rôle joué par le postulat de symétrisation

A ce stade de la discussion, on pourrait croire que c'est le postulat de symétrisation qui est à l'origine de la levée de dégénérescence d'une configuration. Nous allons montrer[5] qu'il n'en est rien ; ce postulat n'intervient que pour fixer la valeur du spin total des termes auxquels une configuration donne naissance par suite de la répulsion électrostatique entre électrons.

Pour le voir, supposons un instant que l'on n'ait pas besoin d'appliquer le postulat de symétrisation. Imaginons par exemple que les deux électrons soient remplacés par deux particules (fictives bien sûr) de même masse, de même charge, et de même spin que les électrons mais possédant une autre propriété intrinsèque qui permettrait de les différencier [sans toutefois changer l'hamiltonien H du problème qui est toujours donné par la formule (1)]. Comme H ne dépend pas des spins, et qu'on n'a pas à appliquer le postulat de symétrisation, on peut complètement ignorer ces spins, quitte à multiplier à la fin des calculs toutes les dégénérescences obtenues par 4. Le niveau d'énergie de H_0 correspondant à la configuration $1s$, $2s$ est deux fois dégénéré du point de vue orbital puisqu'il lui correspond les deux états orthogonaux $|1:1s;2:2s>$ et $|1:2s;2:1s>$ (qui sont des états physiques différents puisque les deux particules sont de nature différente). Pour étudier l'effet de W, il faut diagonaliser W dans l'espace à deux dimensions sous-tendu par ces deux kets. La matrice correspondante s'écrit :

$$\begin{pmatrix} K & J \\ J & K \end{pmatrix} \tag{36}$$

où J et K sont donnés en (30) et (31) [les deux éléments diagonaux de (36) sont égaux parce que W est invariant par permutation des deux particules]. La matrice (36) se diagonalise immédiatement. On trouve les valeurs propres $K + J$ et $K - J$ associées respectivement aux combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique des deux kets $|1:1s;2:2s>$ et $|1:2s;2:1s>$. Le fait que ces états propres orbitaux aient une symétrie bien définie par rapport à l'échange des deux particules n'a rien à voir avec le principe de Pauli, mais provient uniquement de ce que W commute avec $P_{21}^{(0)}$ (on peut donc trouver des états propres communs à W et à $P_{21}^{(0)}$).

Lorsque les deux particules ne sont pas identiques, on retrouve donc finalement la même disposition de niveaux et la même symétrie orbitale que plus haut. Par contre, la dégénérescence des niveaux est évidemment différente : le niveau inférieur, d'énergie $K - J$, peut avoir un spin total quelconque $S = 0$ ou $S = 1$, de même que le niveau supérieur.

Si l'on revient au véritable atome d'hélium, on voit alors très clairement le rôle joué par le principe de Pauli. Il n'est pas responsable de la séparation du niveau initial 1s, 2s en deux niveaux d'énergie $K + J$ et $K - J$ puisque cette séparation apparaîtrait tout aussi bien pour deux particules de nature différente. De même, le caractère symétrique ou antisymétrique de la partie orbitale des vecteurs propres est lié à l'invariance de l'interaction électrostatique par permutation des deux électrons. Le principe de Pauli n'intervient que pour interdire au niveau inférieur d'avoir un spin total $S = 0$ et au niveau supérieur d'avoir un spin total $S = 1$; les états

5. Voir également la remarque (i) du § C-4-a-β du Chapitre XIV, p. 1459.

correspondants seraient en effet globalement symétriques, ce qui est inacceptable pour des fermions.

ϵ. *Hamiltonien effectif dépendant des spins*

Remplaçons W par l'opérateur :

$$\widetilde{W} = \alpha + \beta \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{37}$$

où $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ désignent les deux spins des électrons. On a également :

$$\widetilde{W} = \alpha - \frac{3\beta\hbar^2}{4} + \frac{\beta}{2}\mathbf{S}^2 \tag{38}$$

de sorte que les états propres de $\widetilde{W}$ sont les états triplets, avec la valeur propre $\alpha + \beta\hbar^2/4$, et l'état singulet, de valeur propre $\alpha - 3\beta\hbar^2/4$. Donc, si l'on pose :

$$\begin{cases} \alpha = K - \dfrac{J}{2} \\ \beta = -\dfrac{2J}{\hbar^2} \end{cases} \tag{39}$$

on obtient, en diagonalisant $\widetilde{W}$, les mêmes valeurs propres et états propres [6] que ceux que nous avons trouvés plus haut. On peut alors considérer que tout se passe comme si la perturbation responsable de l'apparition des termes était $\widetilde{W}$ (hamiltonien "effectif"), dont la forme rappelle celle de l'interaction magnétique entre deux spins. Il ne faut cependant pas croire que l'énergie de couplage entre les électrons, qui est responsable de l'apparition des deux termes, est d'origine magnétique : deux moments magnétiques égaux à celui de l'électron et placés à une distance de l'ordre de 1 Angström auraient une énergie d'interaction très inférieure à J. Cependant, du fait de la forme très simple de $\widetilde{W}$, on préfère souvent utiliser cet hamiltonien effectif plutôt que W.

Une situation analogue se présente lorsqu'on étudie les ferromagnétiques. Dans ces corps, les spins électroniques ont tendance à se disposer tous parallèlement à une même direction. En effet, l'état de spin est alors complètement symétrique de sorte que le principe de Pauli impose à l'état orbital d'être complètement antisymétrique : pour les mêmes raisons que pour l'atome d'hélium, l'énergie électrostatique de répulsion entre les électrons est alors minimale. Lorsqu'on étudie de tels phénomènes, on utilise souvent des hamiltoniens effectifs du même type que (37) ; cependant, il faut bien noter que l'interaction physique qui est à l'origine du couplage est, cette fois encore, électrostatique et non magnétique.

Remarques:

(i) L'étude de la configuration $1s$, $2p$ peut se faire de la même manière. On a alors $L = 1$, de sorte que $M_L = +1, 0$ ou -1. Comme pour la configuration $1s$, $2s$, les couches occupées par les deux électrons sont différentes, de sorte que les deux termes ^3P et ^1P existent simultanément ; le premier est 9 fois

6. Il faut, bien sûr, ne retenir que les vecteurs propres de $\widetilde{W}$ qui appartiennent à $\mathcal{E}_A$.

dégénéré, le second 3 fois. On peut montrer comme plus haut que le terme ^3P a une énergie inférieure à celle du terme ^1P, la différence entre les deux énergies étant proportionnelle à une intégrale d'échange analogue à celle qui a été écrite en (35). On procèderait de même pour toutes les autres configurations du type $1s$, $n'l'$.

(*ii*) Nous avons traité W comme une perturbation de H_0 ; pour que cette manière de faire soit cohérente, il faut que les déplacements d'énergie associés à W [par exemple l'intégrale d'échange écrite en (35)] soient petits devant les différences d'énergie entre configurations. Or ce n'est pas le cas ; pour les configurations $1s$, $2s$ et $1s$, $2p$ par exemple, alors que l'écart d'énergie $\Delta E(^1S - ^3S)$ dans la configuration $1s$, $2s$ est de l'ordre de 0,8 eV, la distance minimale entre niveaux est $\Delta E[(1s, 2p)^3P - (1s, 2s)^1S] \simeq 0,35$ eV. On pourrait donc penser a priori que le traitement de W comme une perturbation de H_0 n'est pas valable.

L'approche que nous avons donnée est cependant correcte. Ceci est dû au fait que, pour toutes les configurations du type $1s$, $n'l'$, on a $L = l'$. Donc W, qui commute avec $\mathbf{L}$ d'après 10, a des éléments de matrice nuls entre les états de la configuration $1s$, $2s$ et ceux de la configuration $1s$, $2p$, car ils correspondent à des valeurs de L différentes ; l'opérateur W ne couple une configuration $1s$, $n'l'$ qu'à des configurations d'énergies nettement supérieures, du type $1s$, $n''l''$ avec $l'' = l'$ (seules les valeurs de n sont différentes) ou du type nl, $n''l''$, avec n et n'' différents de 1 (les moments cinétiques l et l'' pouvant être composés pour donner l').

3. Niveaux de structure fine ; multiplets

Jusqu'ici, nous n'avons tenu compte dans l'hamiltonien que des interactions dont l'origine est purement électrostatique ; nous avons négligé tous les effets d'origine relativiste et magnétique. En réalité, de tels effets existent, et nous les avons déjà étudiés dans le cas de l'atome d'hydrogène (*cf.* Chap. XII, § B-1), où ils proviennent de la variation de la masse de l'électron avec la vitesse, du couplage spin-orbite du type $\mathbf{L}.\ \mathbf{S}$, du terme de Darwin. Pour l'hélium, la situation est plus compliquée du fait de la présence simultanée de deux électrons : par exemple, il existe dans l'hamiltonien un terme de couplage magnétique spin-spin (*cf.* Complément B_{XI}) agissant à la fois dans l'espace des états de spin et l'espace des états orbitaux des deux électrons[7]. Toutefois, une grande simplification provient de ce que les différences d'énergie associées à ces couplages d'origine relativiste et magnétique sont faibles devant celles qui existent entre deux termes spectraux différents. Ceci permet de traiter l'hamiltonien correspondant (hamiltonien de structure fine) comme une perturbation.

L'étude détaillée de la structure fine des niveaux de l'hélium sort du cadre de ce complément. Nous allons nous contenter ici de dégager les symétries du problème et d'indiquer comment on peut distinguer entre eux les différents niveaux d'énergie. Nous utiliserons le fait que l'hamiltonien de structure fine H_{SF} est invariant lorsqu'on effectue une même rotation simultanément sur toutes les variables orbitales et de spin des électrons ; ceci entraîne (*cf.* Complément B_{VI}, § 6) que, si $\mathbf{J}$ désigne

7. Voir par exemple Sobel'man (11.12), § 19-6, pour une expression détaillée de l'hamiltonien de structure fine.

le moment cinétique total des électrons :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{40}$$

on a :

$$[H_{SF}, \mathbf{J}] = \mathbf{0} \tag{41}$$

En revanche, l'hamiltonien de structure fine change si la rotation porte sur les variables orbitales seules, ou sur les spins seuls :

$$[H_{SF}, \mathbf{L}] = -[H_{SF}, \mathbf{S}] \neq \mathbf{0} \tag{42}$$

On peut par exemple vérifier ces propriétés pour les opérateurs $\sum_i \xi(r_i)\mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$, ou encore pour l'hamiltonien d'interaction magnétique dipôle-dipôle (*cf.* Complément B_{XI}).

L'espace des états qui est associé à un terme est l'espace engendré par les états $|n, l; n', l'; L, M_L; S, M_S>$ écrits en (19), où L et S sont fixés, et où :

$$\begin{cases} -L \leqslant M_L \leqslant +L \\ -S \leqslant M_S \leqslant +S \end{cases} \tag{43}$$

Dans ce sous-espace, on peut montrer que $\mathbf{J}^2$ et J_z forment un E.C.O.C. qui, d'après (41), commute avec H_{SF} ; les vecteurs propres $|J, M_J>$ communs à $\mathbf{J}^2$ [valeur propre $J(J+1)\hbar^2$] et J_z (valeur propre $M_J\hbar$) sont donc nécessairement vecteurs propres de H_{SF} avec une valeur propre qui dépend de J, mais non de M_J (cette dernière propriété provenant de ce que H_{SF} commute avec J_+ et J_-). D'après la théorie générale de la composition des moments cinétiques, les valeurs possibles pour J sont :

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \ldots, |L - S| \tag{44}$$

L'effet de H_{SF} se traduit donc par une levée partielle de dégénérescence : il apparaît pour chaque "terme" autant de niveaux distincts que la relation (44) donne de valeurs différentes pour J ; chacun de ces niveaux est $(2J+1)$ fois dégénéré et, suivant l'usage, nous l'appellerons un "multiplet ". La notation spectroscopique habituelle consiste à désigner un multiplet en ajoutant au symbole du terme dont il provient un indice inférieur droit égal à la valeur de J. Par exemple, le niveau fondamental de l'atome d'hélium donne un seul multiplet, ${}^1S_0$. De même, chacun des termes ${}^1S$ et ${}^3S$ de la configuration $1s$, $2s$ conduit à un seul multiplet : ${}^1S_0$ et ${}^3S_1$ respectivement. Par contre, le terme ${}^3P$ issu de $1s$, $2p$ engendre trois multiplets, ${}^3P_2$, ${}^3P_1$ et ${}^3P_0$ (*cf.* Fig. 3), et ainsi de suite. Signalons que, d'un point de vue fondamental, la mesure et le calcul théorique de la structure fine du niveau ${}^3P$ de la configuration $1s$, $2p$ présente un grand intérêt : elle peut en effet conduire à la connaissance très précise de la "constante de structure fine " $\alpha = e^2/\hbar c$.

Remarques:

(i) Pour beaucoup d'atomes, l'hamiltonien de structure fine est pratiquement donné par

$$H_{SF} \simeq \sum_{i=1}^{N} \xi(R_i)\mathbf{L}_i.\mathbf{S}_i \tag{45}$$

où $\mathbf{R}_i$, $\mathbf{L}_i$ et $\mathbf{S}_i$ désignent les positions, moments cinétiques et spins de chacun des N électrons. On montre alors, à partir du théorème de Wigner-Eckart (*cf.* Complément D_X), que l'énergie du multiplet J est proportionnelle à $J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$; ce résultat est quelquefois désigné sous le nom de "règle des intervalles de Landé ".

Pour l'hélium, les niveaux ${}^3P_1$ et ${}^3P_2$ issus de la configuration $1s$, $2p$ sont beaucoup plus proches que ne le prévoit cette règle. Ceci provient de l'importance du couplage magnétique dipôle-dipôle entre les spins des deux électrons.

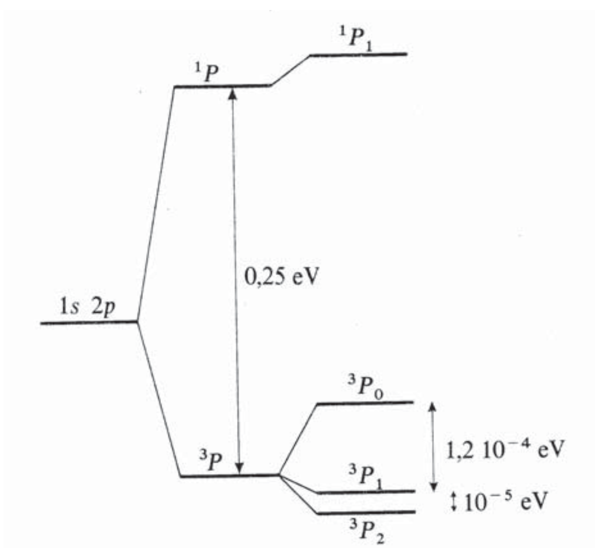


FIGURE 3 – *Disposition relative des termes spectraux et des multiplets issus de la configuration* $1s, 2p$ *de l'atome d'hélium (les séparations entre les trois multiplets* ${}^3P_0$, ${}^3P$, ${}^3P_2$ *ont été fortement exagérées pour rendre la figure plus claire).*

(ii) Nous avons négligé dans ce complément les "effets hyperfins " liés au spin du noyau (*cf.* Chap. XII, § B-2). De tels effets n'existent en fait que pour l'isotope ^{3}He, dont le noyau porte un spin $I = 1/2$ (le noyau de l'isotope ^{4}He a un spin nul). Chaque multiplet de moment cinétique électronique J se scinde, dans le cas de ^{3}He, en deux niveaux hyperfins de moment cinétique total $F = J \pm 1/2$, $2F + 1$ fois dégénérés (sauf bien sûr si $J = 0$).

Références et conseils de lecture :

Kuhn (11.1), Chap. III-B ; Slater (11.8), Chap. 18 ; Bethe et Salpeter (11.10).

Théorie des multiplets et principe de Pauli : Landau et Lifshitz (1.19), §§ 64 et 65 ; Slater (1.6), Chap. 7 et (11.8), Chap. 13 ; Kuhn (11.1), Chap. V, § A ; Sobel'man (11.12), Chap. 2, § 5.3.

Complément C_{XIV}

Propriétés physiques d'un gaz d'électrons. Application aux solides

1 Electrons libres enfermés dans une "boîte" 1499
1-a Etat fondamental d'un gaz d'électrons ; énergie de Fermi E_F 1499
1-b Importance des électrons d'énergie voisine de E_F 1502
1-c Conditions aux limites périodiques 1507
2 Electrons dans les solides 1509
2-a Bandes permises 1509
2-b Position du niveau de Fermi et conductibilité électrique 1510

Dans les Compléments A_{XIV} et B_{XIV}, nous avons étudié, en tenant compte du postulat de symétrisation, les niveaux d'énergie d'un petit nombre d'électrons indépendants plongés dans un potentiel central (modèle en couches des atomes à plusieurs électrons). Nous allons considérer maintenant des systèmes constitués d'un nombre beaucoup plus grand d'électrons et montrer que le principe d'exclusion de Pauli a des conséquences tout aussi spectaculaires sur leur comportement.

Pour simplifier la discussion, nous négligerons les interactions entre électrons ; de plus, nous supposerons dans une première étape (§ 1) qu'ils ne sont soumis à aucun potentiel extérieur autre que celui qui les maintient dans un volume donné, et qui n'existe qu'au voisinage immédiat de la frontière de ce volume (gaz d'électrons libres enfermés dans une "boîte"). Nous introduirons ainsi la notion importante *d'énergie de Fermi* E_F, qui ne dépend que du nombre d'électrons par unité de volume ; nous montrerons également que les propriétés physiques du gaz d'électrons (chaleur spécifique, susceptibilité magnétique. . .) sont essentiellement déterminées par les électrons dont l'énergie est voisine de E_F.

Un modèle d'électrons libres décrit assez bien les principales propriétés de certains métaux. Cependant, de manière générale, les électrons d'un solide sont soumis au potentiel périodique créé par les ions du cristal. On sait que les niveaux d'énergie de chaque électron se groupent alors en bandes d'énergie permises, séparées par des bandes interdites (*cf.* Compléments F_{XI} et O_{III}). Nous montrerons dans le § 2, de manière qualitative, que la conductibilité électrique d'un solide est essentiellement déterminée par la position du niveau de Fermi du système d'électrons par rapport aux bandes d'énergie permises : suivant cette position, le solide est un isolant ou un conducteur.

1. Electrons libres enfermés dans une "boîte"

1-a. Etat fondamental d'un gaz d'électrons ; énergie de Fermi E_F

Considérons un système de N électrons, dont nous négligeons les interactions mutuelles, et qui ne sont soumis par ailleurs à aucun potentiel extérieur ; ces N électrons sont cependant enfermés dans une boîte, que nous prendrons pour simplifier cubique, de côté L.

Si les électrons ne peuvent franchir les parois de la boîte, c'est que celles-ci constituent des barrières de potentiel pratiquement infinies Comme l'énergie potentielle des électrons est nulle à l'intérieur de la boîte, on est ramené au problème du puits carré infini à trois dimensions (*cf.* Compléments G_{II} et H_I). Les états stationnaires d'une particule dans un tel puits sont décrits par les fonctions d'onde :

$$\varphi_{n_x,n_y,n_z}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(n_x\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(n_y\frac{\pi y}{L}\right) \sin\left(n_z\frac{\pi z}{L}\right) \tag{1a}$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \ldots \tag{1b}$$

[l'expression (1a) est valable pour $0 \leqslant x, y, z \leqslant L$, la fonction d'onde étant nulle en dehors de cette région]. L'énergie associée à φ_{n_x,n_y,n_z} vaut :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_e L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{2}$$

Bien entendu, il faut tenir compte du spin de l'électron : chacune des fonctions d'onde (1) décrit la partie spatiale de deux états stationnaires distincts, différant par l'orientation du spin ; ces deux états correspondent à la même énergie, puisque l'hamiltonien du problème est indépendant du spin.

L'ensemble de ces états stationnaires constitue une base discrète permettant de construire n'importe quel état d'un électron enfermé dans la boîte (c'est-à-dire dont la fonction d'onde s'annule sur les parois). Remarquons que, en augmentant les dimensions de la boîte, on peut rendre l'intervalle entre deux énergies individuelles consécutives aussi petit que l'on veut, puisque cet intervalle est inversement proportionnel à L^2 ; si L est suffisamment grand, on ne pourra donc pas distinguer en pratique entre le spectre discret (2) et un spectre continu comprenant toutes les valeurs positives de l'énergie.

L'état fondamental du système des N électrons indépendants s'obtient en antisymétrisant le produit tensoriel des N états individuels associés aux énergies les plus basses compatibles avec le principe de Pauli. Si N est petit, il est facile de remplir ainsi les premiers niveaux individuels (2), et de trouver le niveau fondamental du système, ainsi que son degré de dégénérescence et les kets antisymétrisés qui lui correspondent. Cependant, lorsque N est très grand devant 1 (dans un solide macroscopique, N est de l'ordre de 10^{23}), cette méthode est inutilisable en pratique, et il faut raisonner de manière plus globale.

Commençons par évaluer le nombre $n(E)$ d'états stationnaires individuels dont l'énergie est inférieure à une valeur donnée E. Pour cela, écrivons l'expression (2) des énergies possibles sous la forme :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\mathbf{k}^2_{n_x,n_y,n_z} \tag{3}$$

avec :

$$\begin{aligned}
(\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z})_x &= n_x\frac{\pi}{L} \\
(\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z})_y &= n_y\frac{\pi}{L} \\
(\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z})_z &= n_z\frac{\pi}{L}
\end{aligned} \tag{4}$$

D'après (1), à chaque fonction $\varphi_{n_x,n_y,n_z}(\mathbf{r})$ correspond un vecteur $\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z}$; inversement, à chacun de ces vecteurs correspond une fonction φ_{n_x,n_y,n_z} et une seule. Le nombre d'états $n(E)$ s'obtient donc en multipliant par 2 le nombre de vecteurs $\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z}$ ayant un module inférieur à $\sqrt{2m_eE/\hbar^2}$ (le facteur 2 provient bien sûr de l'existence du spin de l'électron). Les extrémités des vecteurs $\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z}$ divisent l'espace des $\mathbf{k}$ en cubes élémentaires de côté π/L (voir la Figure 1, où l'on a pris pour simplifier un espace à deux dimensions au lieu de trois). Chacune de ces extrémités est commune à huit cubes voisins, et chaque cube a huit sommets ; par

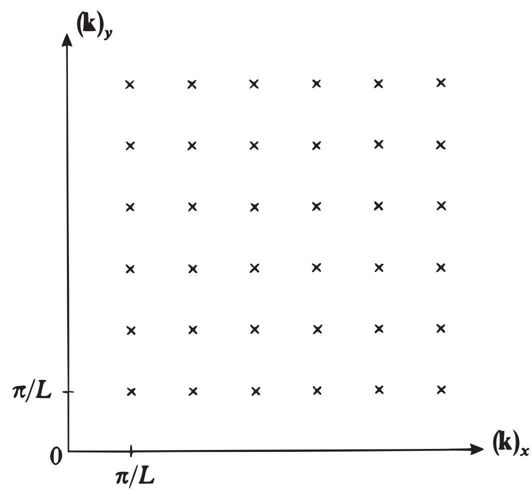


FIGURE *1 – Extrémités des vecteurs* $\mathbf{k}_{n_x,n_y}$ *caractérisant les fonctions d'onde stationnaires dans un puits carré infini à deux dimensions.*

conséquent, si les cubes élémentaires sont suffisamment petits (c'est-à-dire si L est suffisamment grand), on peut considérer qu'on a un vecteur $\mathbf{k}_{n_x,n_y,n_z}$ par élément de volume $(\pi/L)^3$ de l'espace des $\mathbf{k}$.

La valeur E de l'énergie que nous avons choisie définit, dans l'espace des $\mathbf{k}$, une sphère centrée à l'origine et de rayon $\sqrt{2m_eE/\hbar^2}$. Seul un huitième du volume de cette sphère intervient, puisque les composantes de $\mathbf{k}$ sont positives [*cf.* (1b) et (4)] ; si on le divise par le volume élémentaire $(\pi/L)^3$ associé à chaque état stationnaire, et si l'on tient compte du facteur 2 dû au spin, on obtient :

$$n(E) = 2\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}E\right)^{3/2}\frac{1}{(\pi/L)^3} = \frac{L^3}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}E\right)^{3/2} \tag{5}$$

Ce résultat permet de calculer immédiatement l'énergie individuelle maximale d'un électron dans l'état fondamental du système, c'est-à-dire *l'énergie de Fermi* E_F du gaz d'électrons. Cette énergie E_F est en effet telle que :

$$n(E_F) = N \tag{6}$$

ce qui donne :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2\frac{N}{L^3}\right)^{2/3} \tag{7}$$

Remarquons que, comme on pouvait s'y attendre, l'énergie de Fermi dépend seulement du nombre N/L^3 d'électrons par unité de volume. Au zéro absolu, tous les états individuels d'énergie inférieure à E_F sont occupés, et tous ceux dont l'énergie est supérieure à E_F sont vides ; nous verrons au § 1-b ci-dessous ce qui se passe à température non nulle.

On peut également déduire de (5) la *densité d'états* $\rho(E)$, définie comme la fonction dont le produit $\rho(E)\mathrm{d}E$ par $\mathrm{d}E$ donne le nombre d'états d'énergies comprises entre E et $E+\mathrm{d}E$. Cette densité d'états a, comme nous le verrons plus loin, une importance physique considérable ; elle s'obtient simplement en dérivant $n(E)$ par rapport à E :

$$\rho(E) = \frac{dnE}{\mathrm{d}E} = \frac{L^3}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \tag{8}$$

$\rho(E)$ varie donc comme $\sqrt{E}$. Au zéro absolu, le nombre d'électrons ayant une énergie donnée E (inférieure bien sûr à E_F) à $\mathrm{d}E$ près est égal à $\rho(E)\mathrm{d}E$. En utilisant la valeur (7) de l'énergie de Fermi E_F, on peut mettre $\rho(E)$ sous la forme :

$$\rho(E) = \frac{3}{2}N\frac{E^{1/2}}{E_F^{3/2}} \tag{9}$$

Remarque:

Il apparaît sur (5) que les dimensions de la boîte n'interviennent que par l'intermédiaire du volume élémentaire $(\pi/L)^3$ associé, dans l'espace des $\mathbf{k}$, à chaque état stationnaire. Si, au lieu de prendre une boîte cubique de côté L, on avait envisagé une boîte parallélépipédique de côtés L_1, L_2, L_3, on aurait obtenu pour ce volume élémentaire $\pi^3/L_1L_2L_3$: seul le volume $L_1L_2L_3$ de la boîte intervient donc dans la densité d'états. On peut montrer que ce résultat demeure valable quelle que soit la forme exacte de la boîte, pourvu que cette dernière soit suffisamment grande.

1-b. Importance des électrons d'énergie voisine de E_F

Les résultats que nous avons obtenus dans le paragraphe précédent permettent de comprendre les propriétés physiques d'un gaz d'électrons libres. Nous allons en donner ici deux exemples simples, ceux de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique du système ; nous nous contenterons toutefois de raisonnements semi-quantitatifs qui ont l'avantage de mettre en évidence de façon simple le rôle primordial du principe d'exclusion de Pauli.

α. *Chaleur spécifique*

Au zéro absolu, le gaz d'électrons se trouve dans son état fondamental : tous les niveaux individuels d'énergie inférieure à E_F sont occupés, tous les autres sont

vides. Compte tenu de la forme (8) de la densité d'états $\rho(E)$, on peut schématiser la situation comme sur la Figure 2a : le nombre $\nu(E)$ dE d'électrons ayant une énergie comprise entre E et E + dE est $\rho(E)$ dE pour $E < E_F$, zéro pour $E > E_F$. Que se passe-t-il maintenant si la température T n'est plus strictement nulle, tout en restant basse ?

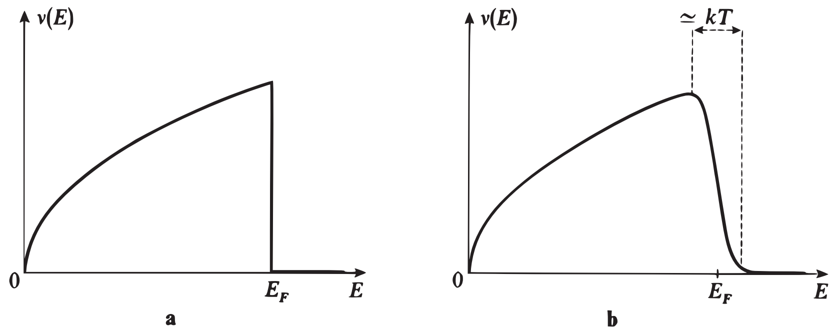


FIGURE 2 – *Variations de $\nu(E)$ avec E [le produit $\nu(E)$dE donne le nombre d'électrons ayant l'énergie E à dE près] : au zéro absolu, tous les niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie de Fermi E_F sont occupés (fig. a) ; à une température T légèrement supérieure, la transition entre les niveaux vides et occupés se fait sur un intervalle d'énergie de quelques kT (fig. b).*

Si les électrons obéissaient à la mécanique classique, chacun d'eux gagnerait, en passant du zéro absolu à la température T, une énergie de l'ordre de kT (k étant ici la constante de Boltzmann). L'énergie totale par unité de volume du gaz d'électrons vaudrait donc approximativement :

$$U_{cl}(T) \simeq \frac{N}{L^3} kT \qquad (10)$$

ce qui donnerait une chaleur spécifique à volume constant $\partial U_{cl}/\partial T$ indépendante de la température.

Les phénomènes physiques sont en réalité totalement différents, car le principe de Pauli empêche la plupart des électrons de gagner de l'énergie : pour un électron dont l'énergie initiale E est très inférieure à E_F (de façon plus précise si $E_F - E \gg kT$), les états auxquels il pourrait accéder si cette énergie augmentait de kT sont déjà occupés, et lui sont donc interdits ; seuls les électrons dont l'énergie initiale E est voisine de E_F ($E_F - E \simeq kT$) peuvent "s'échauffer", comme le montre la Figure 2b. Le nombre de ces derniers est approximativement :

$$\Delta N \simeq \rho(E_F) kT = \frac{3}{2} N \frac{kT}{E_F} \qquad (11)$$

[d'après la formule (9)]. Chacun d'eux augmentant son énergie d'environ kT, l'énergie totale par unité de volume s'écrit :

$$U(T) \simeq \frac{N}{L^3} \frac{kT}{E_F} kT \qquad (12)$$

au lieu de l'expression classique (10) ; par suite, la chaleur spécifique à volume constant est proportionnelle à la température absolue T :

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} \simeq \frac{Nk}{L^3}\frac{kT}{E_F} \tag{13}$$

Pour un métal, auquel le modèle des électrons libres est susceptible de s'appliquer, E_F est typiquement de l'ordre de quelques eV ; comme kT vaut environ 0,03 eV à la température ordinaire, on voit que le facteur kT/E_F introduit par le principe de Pauli est de l'ordre de $1/100$, même aux températures courantes.

Remarques:

(i) Pour calculer quantitativement la chaleur spécifique du gaz d'électrons, il faut connaître la probabilité $f(E,T)$ pour qu'un état individuel d'énergie E soit occupé, lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique à la température T ; le nombre $\nu(E)$ dE d'électrons dont l'énergie est comprise entre E et $E +$ dE est alors :

$$\nu(E)\mathrm{d}E = f(E,T)\rho(E)\mathrm{d}E \tag{14}$$

On démontre en mécanique statistique que la fonction $f(E,T)$ s'écrit pour des fermions :

$$f(E,T) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/kT}+1} \tag{15}$$

où μ est le *potentiel chimique*, appelé encore *niveau de Fermi* du système. C'est la *loi de distribution de Fermi-Dirac*. Le niveau de Fermi est déterminé par la condition que le nombre total d'électrons soit égal à N :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\rho(E)\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/kT}+1} = N \tag{16}$$

μ dépend de la température, mais on peut montrer que ses variations sont très lentes pour T petit. L'allure de la fonction $f(E,T)$ est représentée sur la Figure 3 : au zéro absolu, $f(E,0)$ vaut 1 pour $E < \mu$ et 0 pour $E > \mu$ (fonction “saut”) ; aux températures non nulles, $f(E,T)$ a la forme d'une “marche d'escalier” arrondie (l'intervalle d'énergie sur lequel se fait sa variation est de l'ordre de quelques kT tant que $kT \ll \mu$).

Pour un gaz d'électrons libres, il est facile de voir que le niveau de Fermi μ au zéro absolu coïncide avec l'énergie de Fermi E_F calculée au § 1-a ; en effet, d'après (14) et la forme que prend $f(E,T)$ pour $T = 0$ (Fig. 3), μ caractérise alors, comme E_F, l'énergie individuelle la plus élevée.

En revanche, pour un système ayant un spectre discret dont les niveaux d'énergie sont $(E_1, E_2, \ldots E_i \ldots)$, le niveau de Fermi μ déduit de la formule (16) ne coïncide pas au zéro absolu avec l'énergie individuelle E_m la plus élevée dans l'état fondamental. En effet, la densité d'états est constituée dans ce cas par une série de “fonctions delta” centrées en $E_1, E_2 \ldots E_i \ldots$; par suite, au zéro absolu, μ peut prendre à priori n'importe quelle valeur comprise entre E_m et E_{m+1}, puisque d'après (14), toutes ces possibilités conduisent à la même valeur de $\nu(E)$. On convient donc de définir μ au zéro absolu comme la limite de $\mu(T)$ pour T tendant vers zéro ; comme à température non nulle le niveau E_m se vide un peu au profit de E_{m+1}, on trouve pour la limite de $\mu(T)$ une valeur

comprise entre E_m et E_{m+1} (à mi-chemin d'ailleurs de ces deux valeurs si les deux niveaux E_m et E_{m+1} ont même degré de dégénérescence).

De la même façon, pour un système comportant une série de bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites (électrons d'un solide ; *cf.* Complément F_{XI}), on trouve que le niveau de Fermi μ tombe dans une bande interdite lorsque l'énergie individuelle la plus élevée au zéro absolu coïncide avec le sommet d'une bande permise. Le niveau de Fermi μ est par contre égal à E_F lorsque E_F tombe au milieu d'une bande permise.

(*ii*) Les résultats précédents expliquent le comportement de la chaleur spécifique des métaux à très basse température. En effet, aux températures ordinaires, la chaleur spécifique est essentiellement due aux vibrations du réseau ionique (*cf.* Complément L_V), celle du gaz d'électrons étant pratiquement négligeable. Cependant, la chaleur spécifique du réseau tend vers zéro comme T^3 pour T petit ; aussi celle du gaz d'électrons devient-elle prépondérante aux basses températures (aux environs de 1 degré Kelvin) où l'on observe effectivement, pour les métaux, une décroissance linéaire en T.

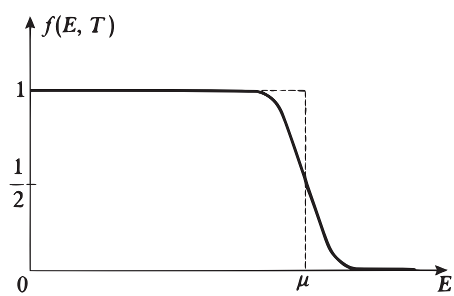


FIGURE 3 – *Allure de la fonction de distribution de Fermi-Dirac au zéro absolu (pointillés) et à basse température (trait plein).*
Pour un gaz d'électrons au zéro absolu, le niveau de Fermi μ coïncide avec l'énergie de Fermi E_F. Les courbes de la Figure 2 s'obtiennent en multipliant la densité d'états $\rho(E)$ par $f(E,T)$.

β. Susceptibilité magnétique

Supposons maintenant qu'un gaz d'électrons libres soit placé dans un champ magnétique uniforme **B** parallèle à Oz. L'énergie d'un état stationnaire individuel dépend alors de l'état de spin correspondant, puisque l'hamiltonien comporte un terme paramagnétique de spin (*cf.* Chap. IX, § A-2) :

$$W = -2\frac{\mu_B}{\hbar}B\,S_z \tag{17}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} \tag{18}$$

et **S** l'opérateur de spin d'un électron. Nous allons pour simplifier faire comme si (17) était le seul terme supplémentaire dans l'hamiltonien (le comportement des fonctions d'onde spatiales a été étudié en détail dans le Complément E_{VI}). Dans ces conditions, les états stationnaires restent les mêmes qu'en l'absence de champ magnétique, l'énergie correspondante étant augmentée ou diminuée de $\mu_B B$ suivant l'état de spin. Les densités d'états $\rho_+(E)$ et $\rho_-(E)$ correspondant respectivement aux états de spin $|+>$ et $|->$ s'obtiennent donc très simplement à partir de la densité $\rho(E)$ calculée au § 1-a :

$$\rho_\pm(E) = \frac{1}{2}\,\rho(E \pm \mu_B B) \tag{19}$$

On aboutit ainsi, au zéro absolu, à la situation schématisée sur la Figure 4.

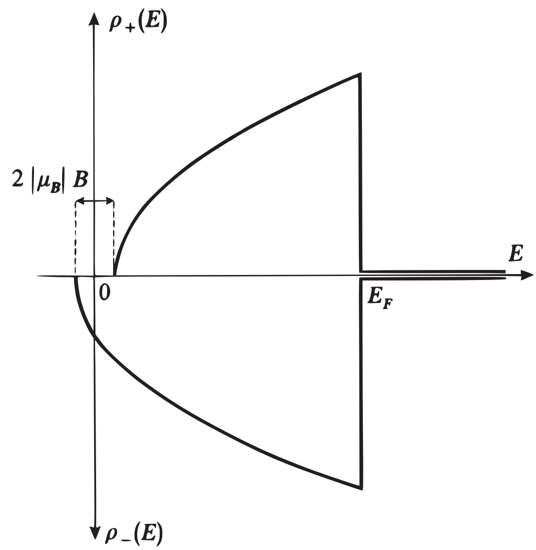


FIGURE *4 – Densités d'états $\rho_+(E)$ et $\rho_-(E)$ correspondant aux états de spin $|+>$ et $|->$ respectivement (μ_B est négatif). Au zéro absolu, seuls les états dont l'énergie est inférieure à E_F sont occupés.*

Comme l'énergie magnétique $|\mu_B|$ B est très petite devant E_F, la différence entre le nombre d'électrons dont le spin est antiparallèle au champ magnétique et le nombre de ceux dont le spin est parallèle à **B** est pratiquement, au zéro absolu :

$$N_- - N_+ \simeq \frac{1}{2}\rho(E_F)2|\mu_B|B \tag{20}$$

Le moment magnétique M par unité de volume s'écrit donc :

$$\begin{aligned} M &= |\mu_B|\frac{1}{L^3}(N_- - N_+) \\ &= \mu_B^2 B\frac{1}{L^3}\rho(E_F) \end{aligned} \tag{21}$$

Ce moment magnétique est proportionnel au champ appliqué, de sorte que la susceptibilité magnétique par unité de volume vaut :

$$\chi = \frac{M}{B} = \mu_B^2 \frac{1}{L^3} \rho(E_F) \tag{22}$$

soit, compte tenu de l'expression (9) de $\rho(E)$:

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{N}{L^3} \frac{\mu_B^2}{E_F} \tag{23}$$

Remarques:

(i) Nous avons raisonné au zéro absolu, mais le résultat (23) reste valable à basse température, car les modifications du nombre d'états occupés (Fig. 2b) sont pratiquement les mêmes pour les deux orientations du spin. On trouve donc une susceptibilité magnétique indépendante de la température. C'est bien ce que l'on observe dans les métaux.

(ii) Comme au paragraphe précédent, nous voyons que le comportement du système en présence d'un champ magnétique est essentiellement déterminé par les électrons dont l'énergie est voisine de E_F. Il s'agit là encore d'une manifestation du principe de Pauli : lorsqu'on applique le champ magnétique, les électrons qui se trouvent dans l'état de spin $|+>$ ont tendance à passer dans l'état $|->$, plus favorable énergétiquement. Mais la plupart en sont empêchés par le principe d'exclusion, tous les états $|->$ d'énergie voisine de la leur étant déjà occupés.

1-c. Conditions aux limites périodiques

α. Idée générale

Les fonctions φ_{n_x,n_y,n_z} données par la formule (1a) ont une structure complètement différente de celle des ondes planes $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ qui décrivent habituellement les états stationnaires d'électrons libres. Cette différence provient uniquement des conditions aux limites imposées par les parois de la boîte puisque, à l'intérieur de la boîte, les ondes planes vérifient la même équation que les φ_{n_x,n_y,n_z} :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \tag{24}$$

Les fonctions (1a) sont moins commodes à manier que les ondes planes ; c'est. pourquoi on s'arrange le plus souvent pour utiliser ces dernières. On impose pour cela aux solutions de l'équation (24) de nouvelles conditions aux limites, artificielles, qui n'excluent pas les ondes planes. Bien sûr, ces conditions étant différentes de celles que créent réellement les parois de la boîte, on change ainsi le problème physique. Cependant, nous allons montrer dans ce paragraphe que l'on peut retrouver ainsi l'essentiel des propriétés physiques du système initial ; il faut pour cela que les nouvelles conditions aux limites conduisent à un ensemble discret de valeurs possibles pour $\mathbf{k}$, tel que :

(*i*) Le système d'ondes planes correspondant à ces valeurs de $\mathbf{k}$ constitue une base sur laquelle on puisse développer toute fonction ayant son support à l'intérieur de la boîte.

(*ii*) La densité d'état $\rho'(E)$ associée à cet ensemble de valeurs de $\mathbf{k}$ soit identique à la densité d'états $\rho(E)$ calculée au § 1-a à partir des vrais états stationnaires.

Bien entendu, le fait que les nouvelles conditions aux limites soient différentes des conditions réelles entraîne que les ondes planes ne peuvent décrire correctement ce qui se passe près des parois (effets de surface). On comprend par contre qu'elles puissent, grâce à la condition (*ii*), rendre compte très simplement des effets de volume qui, d'après ce que nous avons vu au § 1-b, ne dépendent que de la densité d'états $\rho(E)$. De plus, grâce à la condition (*i*), le mouvement de tout paquet d'ondes éloigné des parois peut être décrit correctement en superposant des ondes planes puisque, entre deux collisions sur les parois, le paquet d'ondes se propage librement.

β. *Conditions de Born-von Karman*

Nous allons imposer aux fonctions d'onde individuelles, non plus de s'annuler sur les parois de la boîte, mais d'être périodiques de période L :

$$\varphi(x+L, y, z) = \varphi(x, y, z) \tag{25}$$

et des égalités analogues en y et z. Les fonctions d'onde de la forme $\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ vérifient ces conditions si les composantes du vecteur $\mathbf{k}$ satisfont :

$$\begin{cases} k_x = n'_x \frac{2\pi}{L} \\ k_y = n'_y \frac{2\pi}{L} \\ k_z = n'_z \frac{2\pi}{L} \end{cases} \tag{26}$$

où cette fois n'_x, n'_y *et* n'_z *sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.* Nous introduisons donc un nouveau système de fonctions d'onde :

$$\varphi'_{n'_x,n'_y,n'_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}}\ \mathrm{e}^{i\frac{2\pi}{L}(n'_x x, n'_y y, n'_z z)} \tag{27}$$

qui sont normalisées à l'intérieur du volume de la boîte ; l'énergie correspondante s'écrit d'après (24) :

$$E_{n'_x,n'_y,n'_z} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\ \frac{4\pi^2}{L^2}(n'^2_x + n'^2_y + n'^2_z) \tag{28}$$

Une fonction d'onde quelconque définie à l'intérieur de la boîte peut être prolongée en une fonction périodique en x, y, z, de période L. Cette dernière pouvant toujours être développée en série de Fourier (*cf*. Appendice I, § 1-b), le système $\{\varphi'_{n'_x,n'_y,n'_z}(\mathbf{r})\}$ constitue une base pour les fonctions d'onde ayant leur support à l'intérieur de la boîte. A chaque vecteur $\mathbf{k}_{n'_x,n'_y,n'_z}$ dont les composantes sont données par (26) correspond une valeur bien définie de l'énergie $E_{n'_x,n'_y,n'_z}$ donnée par (28). Notons cependant que les vecteurs $\mathbf{k}_{n'_x,n'_y,n'_z}$ peuvent avoir maintenant des composantes positives, négatives ou nulles, et que leurs extrémités divisent l'espace en cubes élémentaires de côté double de celui que nous avons trouvé au § 1-a ci-dessus.

Pour montrer que les conditions aux limites (25) conduisent aux mêmes résultats physiques (en ce qui concerne les effets de volume) que celles du § 1-a, il suffit maintenant de calculer le nombre n'(E) d'états stationnaires d'énergie inférieure à E, et de retrouver la valeur (5) [l'énergie de Fermi E_F et la densité d'états $\rho(E)$ se déduisent directement de $n(E)$]. L'évaluation de $n'(E)$ se fait suivant le même principe qu'au § 1-a, en tenant compte des nouvelles caractéristiques des vecteurs $\mathbf{k}_{n'_x,n'_y,n'_z}$ Comme les composantes de $\mathbf{k}$ peuvent maintenant avoir un signe quelconque, il ne faut plus diviser par 8 le volume de la sphère de rayon $\sqrt{2m_eE/\hbar^2}$; cependant cette modification est compensée par le fait que le volume élémentaire $(2\pi/L)^3$ associé à chacun des états (27) est huit fois plus grand que celui correspondant aux conditions aux limites du § 1-a. Par suite, $n'(E)$ coïncide avec l'expression (5) de $n(E)$.

Les conditions aux limites périodiques (25) permettent donc de satisfaire aux points (i) et (ii) du paragraphe précédent ; elles sont généralement appelées conditions de Born-Von Karman ("conditions B.V.K.").

Remarque:

Considérons un électron réellement libre (non enfermé dans une boîte). Les fonctions propres des trois composantes de l'impulsion $\mathbf{P}$ (et par suite celles de l'hamiltonien $H = \mathbf{P}^2/2m_e$) forment une "base continue" :

$$\left\{ \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right\} \tag{29}$$

Nous avons déjà indiqué à plusieurs reprises que les états pour lesquels la forme (29) est valable dans tout l'espace ne sont pas des états physiques, mais servent d'intermédiaires de calcul pour l'étude des états physiques qui sont des paquets d'ondes.

On préfère quelquefois utiliser la base discrète (27) plutôt que la base continue (29). On considère pour cela que l'électron est enfermé dans une boîte fictive de côté L très grand devant toutes les dimensions intervenant dans le problème, et on impose les conditions B.V.K. Tout paquet d'ondes, qui sera toujours à l'intérieur de la boîte pour L suffisamment grand, peut être développé aussi bien sur la base discrète (27) que sur la base continue (29). Les états (27) peuvent donc être envisagés comme des intermédiaires de calcul au même titre que les états (29) ; cependant ils présentent l'avantage d'être normés dans la boîte. Il faut bien sûr s'assurer à la fin du calcul que les diverses grandeurs physiques obtenues (probabilités de transition, sections efficaces...) ne dépendent pas de L pourvu que L soit suffisamment grand.

Evidemment, pour un électron réellement libre, L n'a aucun sens physique et peut être quelconque, à condition d'être suffisamment grand pour que les états (27) forment une base sur laquelle on puisse développer les paquets d'ondes intervenant dans le problème [condition (i) du § 1-c-α]. Par contre, dans le problème physique que nous étudions dans ce complément, L^3 est le volume dans lequel sont effectivement confinés les N électrons et a par suite une valeur imposée.

2. Electrons dans les solides

2-a. Bandes permises

Le modèle du gaz d'électrons libres enfermés dans une boîte s'applique assez bien aux électrons de conduction d'un métal. On peut en effet considérer que ces

électrons se déplacent librement à l'intérieur du métal, l'attraction électrostatique du réseau ionique les empêchant de s'échapper lorsqu'ils arrivent près de la surface du métal. Cependant, ce modèle ne permet pas de comprendre pourquoi certains solides sont de bons conducteurs de l'électricité alors que d'autres sont des isolants ; il y a là un fait expérimental remarquable : les propriétés électriques de tous les cristaux sont dues aux électrons des atomes qui les constituent, et pourtant la conductibilité intrinsèque peut varier d'un facteur 10^{30} entre un bon isolant et un métal pur. Nous allons voir, de manière très qualitative, comment ceci s'explique à partir du principe de Pauli et de l'existence de bandes d'énergie provenant du caractère périodique du potentiel créé par les ions (*cf.* Compléments O_{III} et F_{XI}).

Nous avons montré dans le Complément F_{XI} que, si l'on traite en première approximation les électrons d'un solide comme indépendants, leurs énergies individuelles possibles sont groupées en *bandes permises,* séparées par des *bandes interdites ;* en supposant que chaque électron est soumis à l'action d'une chaîne linéaire d'ions positifs régulièrement espacés, nous avons trouvé, dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes, une série de bandes contenant chacune un nombre de niveaux égal à $2\mathcal{N}$, où $\mathcal{N}$ est le nombre d'ions (le facteur 2 provient du spin).

La situation est bien sûr plus complexe dans un cristal réel où les ions positifs occupent les noeuds d'un réseau à trois dimensions. La compréhension théorique des propriétés d'un solide exige une étude détaillée de la structure des bandes d'énergie, étude qui s'appuie sur les caractéristiques spatiales du réseau cristallin. Il n'est évidemment pas question d'aborder ici ces problèmes spécifiques de la physique du solide ; nous nous contenterons d'une discussion qualitative des phénomènes.

2-b. Position du niveau de Fermi et conductibilité électrique

Connaissant la structure des bandes et le nombre d'états par bande, on obtient l'état fondamental du système électronique d'un solide en "remplissant" successivement les états individuels des diverses bandes permises, en commençant bien sûr par les énergies les plus basses. Le système d'électrons ne se trouve vraiment dans l'état fondamental qu'au zéro absolu ; cependant, comme nous l'avons indiqué au § 1-b-α, les caractéristiques de cet état fondamental permettent de comprendre semi-quantativement le comportement du système aux températures non nulles, et généralement jusqu'à la température ordinaire. Comme les propriétés thermiques et magnétiques (*cf.* § 1-b), les propriétés électriques du système sont principalement déterminées par les électrons dont l'énergie individuelle est très voisine de la valeur la plus élevée E_F : si l'on soumet le solide à un champ électrique, un électron dont l'énergie initiale est très inférieure à E_F ne pourra pas gagner de l'énergie en étant accéléré, puisque les états qu'il atteindrait ainsi sont déjà occupés. Il est donc essentiel de connaître la position de E_F par rapport aux bandes d'énergie permises.

Supposons d'abord (Fig. 5a) que E_F tombe au milieu d'une bande permise ; le niveau de Fermi μ coïncide alors avec E_F [*cf.* remarque (i) du § 1-b-α]. Les électrons d'énergie voisine de E_F peuvent dans ce cas être facilement accélérés puisque les états d'énergie légèrement supérieure sont vides et accessibles. Par suite, *un solide pour lequel le niveau de Fermi tombe au milieu d'une bande permise est conducteur* et l'on comprend que les électrons d'énergies les plus élevées se comportent approximativement comme des particules libres.

Considérons au contraire un solide pour lequel l'état fondamental est consti-

tué de bandes permises entièrement occupées (Fig. 5b) : E_F coïncide alors avec le sommet d'une bande permise et le niveau de Fermi μ tombe dans la bande interdite adjacente [*cf*. Remarque (i) du § 1-b-α]. Dans ce cas, aucun électron ne peut être accéléré car les états d'énergie immédiatement supérieure à la sienne lui sont interdits. Donc, *un solide pour lequel le niveau de Fermi tombe dans une bande interdite est un isolant.* On conçoit qu'un isolant soit d'autant meilleur que l'intervalle ΔE entre la dernière bande occupée et la première bande permise vide est plus grand ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

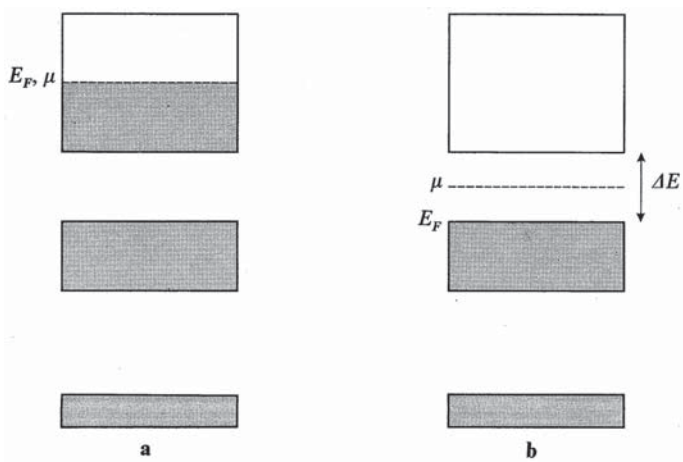


FIGURE 5 – *Schéma montrant les niveaux individuels occupés par les électrons au zéro absolu (parties en gris) ; E_F est l'énergie individuelle la plus élevée. Dans un conducteur (fig. a), E_F (qui coïncide alors avec le niveau de Fermi μ) tombe à l'intérieur d'une bande permise, appelée "bande de conduction" ; les électrons d'énergie voisine de E_F peuvent alors être facilement accélérés, car les états d'énergie légèrement supérieure leur sont accessibles. Dans un isolant (fig. b), E_F coïncide avec le sommet d'une bande permise appelée "bande de valence" (le niveau de Fermi μ est alors situé dans la bande interdite adjacente) ; les électrons ne peuvent être excités qu'en franchissant la bande interdite, ce qui exige une énergie au moins égale à la largeur E de cette bande.*

Les bandes permises profondes, complètement occupées par des électrons, et par conséquent inertes du point de vue électrique et thermique, sont appelées *bandes de valence* ; elles sont généralement étroites : dans le cadre d'un modèle à "liaisons fortes" (*cf.* Complément F_{XI}, § 2), ces bandes proviennent des niveaux atomiques d'énergies les plus basses, peu modifiés par la présence des autres atomes du cristal. Par contre, les bandes supérieures sont plus larges ; une bande partiellement occupée est appelée *bande de conduction.*

Pour qu'un solide soit un bon isolant il faut, non seulement que la dernière bande occupée soit entièrement pleine dans l'état fondamental, mais en plus qu'elle soit séparée de la bande permise immédiatement supérieure par une bande interdite suffisamment large. En effet, comme nous l'avons indiqué plus haut (§ 1-b-α), à

température non nulle certains des états d'énergie inférieure à E_F peuvent se vider au profit de certains états d'énergie supérieure (Fig. 2b) ; pour que le solide considéré reste isolant à la température T, il faut que la largeur Δ E de la bande interdite qui empêche cette excitation des électrons soit grande devant kT. Si ΔE est au contraire inférieur ou de l'ordre de kT, un certain nombre d'électrons quittent la dernière bande de valence pour occuper des états de la bande immédiatement supérieure (qui serait complètement vide au zéro absolu). Le cristal possède alors des électrons de conduction, mais en nombre restreint : c'est un *semi-conducteur* (un tel semi-conducteur est dit *intrinsèque* ; voir remarque plus loin). Par exemple, le diamant, pour lequel ΔE est voisin de 5 eV, reste isolant à la température ordinaire, alors que le silicium et le germanium, pourtant tout à fait semblables au diamant, sont des semi-conducteurs : leur bande interdite a une largeur ΔE inférieure à $1eV$. Les considérations précédentes, bien que très qualitatives, permettent de comprendre que la conductibilité électrique d'un semi-conducteur croît très rapidement avec la température : en précisant le raisonnement, on trouve effectivement une dépendance de la forme $\mathrm{e}^{-\Delta E/2kT}$.

Les propriétés des semi-conducteurs mettent également en évidence un phénomène apparemment paradoxal : tout se passe comme si, outre les électrons qui ont franchi à la température T la bande interdite ΔE, il existait dans le cristal un nombre égal de particules ayant une charge positive : ces particules participent elles aussi au transport du courant électrique, mais leur contribution à l'effet Hall [1], par exemple, est de signe opposé à ce qu'on attend pour des électrons. Ceci s'explique très bien dans la théorie des bandes, et constitue une manifestation spectaculaire du principe de Pauli. Pour le comprendre qualitativement, il faut se rappeler que la dernière bande de valence, lorsqu'elle est complètement pleine au voisinage du zéro absolu, ne conduit aucun courant (le principe de Pauli interdit aux électrons correspondants d'être accélérés). Lorsque certains électrons passent, par excitation thermique, dans la bande de conduction, ils libèrent les états qu'ils occupaient dans la bande de valence ; ces états vides dans une bande presque pleine sont appelés "trous". Les trous se comportent comme des particules de charge opposée à celle de l'électron : si l'on applique au système un champ électrique, les électrons restés dans la bande de valence peuvent, tout en restant dans cette bande, venir occuper les états vides. Ils détruisent ainsi les trous correspondants, mais laissent "derrière eux" autant d'autres trous. Ceux-ci se déplacent donc en sens inverse des électrons, c'est-à dire comme s'ils portaient une charge positive. Ce raisonnement très grossier peut être précisé, et l'on démontre effectivement que les trous sont en toute circonstance équivalents à des porteurs positifs.

Remarque:

Nous n'avons parlé dans ce qui précède que de cristaux chimiquement purs et géométriquement parfaits. En pratique pourtant, les solides présentent des imperfections et des impuretés. Celles-ci jouent souvent un rôle important, en particulier dans les semi-conducteurs. Considérons par exemple un cristal de silicium ou de germanium quadrivalents, dans lequel certains atomes sont remplacés par des atomes d'impu-

1. Rappelons en quoi consiste l'effet Hall : dans un échantillon parcouru par un courant et plongé dans un champ magnétique perpendiculaire à ce courant, les porteurs de charge en mouvement sont soumis à la force de Laplace, ce qui fait apparaître, en régime permanent, un champ électrique transversal (perpendiculaire au courant et au champ magnétique).

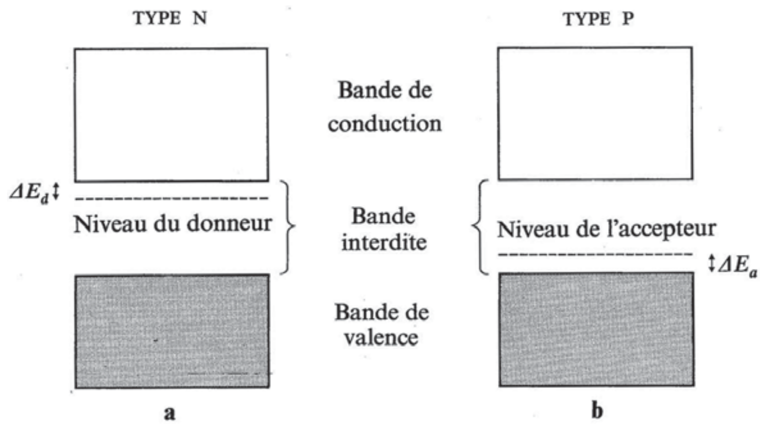


FIGURE 6 – *Semi conducteurs extrinsèques : les atomes donneurs (fig. a) apportent des électrons qui passent facilement dans la bande de conduction, car leur état fondamental n'en est séparé que par un intervalle d'énergie* $\mathrm{d}E_d$ *beaucoup plus petit que la largeur de la bande interdite. Les atomes accepteurs (fig. b) captent facilement des électrons de la bande de valence, car il suffit pour cela que ces électrons gagnent une énergie d'excitation* $\mathrm{d}E$ *beaucoup plus faible que pour atteindre la bande de conduction ; ce processus crée, dans la bande de valence, des trous susceptibles de conduire le courant.*

retés pentavalents, tels que le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine (ceci se produit couramment, sans changement important dans la structure du cristal). Un atome d'une telle impureté possède un électron externe de trop par rapport aux atomes voisins de silicium ou de germanium ; on l'appelle un *donneur* d'électrons. L'énergie de liaison ΔE_d de l'électron supplémentaire est considérablement plus faible dans le cristal que dans l'atome libre (elle est de l'ordre de quelques centièmes d'eV) ; ceci est dû essentiellement à la forte constante diélectrique du cristal, qui réduit la force de Coulomb (*cf.*. Complément $\mathrm{A}_{\mathrm{VII}}$, § 1-a-$\delta$). Il en résulte que les électrons en excès apportés par les atomes donneurs passent beaucoup plus facilement dans la bande de conduction que les électrons "normaux" occupant la bande de valence (Fig. 6a) : le cristal devient conducteur à une température beaucoup plus basse que le silicium ou le germanium purs ; cette conductibilité due aux impuretés est dite *extrinsèque.* De façon analogue, une impureté trivalente (comme le bore, l'aluminium ou le gallium) se comporte dans le silicium ou le germanium comme un *accepteur* d'électrons : elle peut facilement capter un électron de la bande de valence (Fig. 6b), ce qui laisse un trou capable de conduire le courant. Dans un semi-conducteur pur (intrinsèque), le nombre d'électrons de conduction est toujours égal au nombre de trous dans la bande de valence ; par contre, un semi-conducteur extrinsèque peut, suivant la proportion relative d'atomes donneurs et accepteurs, comporter plus d'électrons de conduction que de trous (il est alors dit *de type n,* car les porteurs de charge y sont en majorité négatifs), ou plus de trous que d'électrons de conduction (semi-conducteurs de *type p* à porteurs en majorité positifs). Ces propriétés

sont à la base de nombreuses applications technologiques (transistors, redresseurs, cellules photoélectriques, etc. . .) ; c'est pourquoi on ajoute souvent volontairement des impuretés à un semi-conducteur pour en modifier les caractéristiques : on dit qu'on le "dope".

Références et conseils de lecture :

Voir section 8 de la bibliographie, en particulier Kittel (8.2) et Reif (8.4). Pour la partie Physique des Solides, voir Feynman III (1.2), Chap. 14 et la section 13 de la bibliographie.

Complément D_{XIV}

Exercices

1. Soit h_0 l'hamiltonien d'une particule ; on suppose que l'opérateur h_0 n'agit que sur les variables orbitales, et possède trois niveaux équidistants d'énergies 0, $\hbar\omega_0$, $2\hbar\omega_0$ (où ω_0 est une constante réelle et positive), non dégénérés dans l'espace des états orbitaux $\mathcal{E}_r$ (dans l'espace des états total, la dégénérescence de chacun de ces niveaux est égale à $2s+1$, s étant le spin de la particule). Du point de vue des variables orbitales, on s'intéresse uniquement au sous-espace de $\mathcal{E}_r$ engendré par les trois états propres correspondants de h_0.

a. On considère un système de trois électrons indépendants dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H = h_0(1) + h_o(2) + h_0(3)$$

Trouver les niveaux d'énergie de H et leur degré de dégénérescence.

b. Même question pour un système de trois bosons identiques de spin 0.

2. On considère un système de deux bosons identiques de spin $s = 1$ plongés dans le même potentiel central V(r). Quels sont les termes spectraux (*cf.* Complément B_{XIV}, § 2-b) correspondant aux configurations $1s^2$, $1s2p$, $2p^2$?

3. On considère l'espace des états d'un électron, sous-tendu par les deux vecteurs $|\varphi_{p_x}>$ et $|\varphi_{p_y}>$ représentant deux orbitales atomiques p_x et p_y, de fonctions d'onde $\varphi_{p_x}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{p_y}(\mathbf{r})$ (*cf.* Complément E_{VII}, § 2-b) :

$$\varphi_{p_x}(\mathbf{r}) = xf(r) = \sin\theta\cos\varphi(r)f(r)$$
$$\varphi_{p_y}(\mathbf{r}) = yf(r) = \sin\theta\cos\varphi(r)f(r)$$

a. Ecrire, en fonction de $|\varphi_{p_x}>$ et $|\varphi_{p_y}>$, l'état $|\varphi_{p_\alpha}>$ qui représente l'orbitale p_α pointant dans la direction du plan xOy qui fait un angle α avec Ox.

b. On considère deux électrons dont les spins sont tous deux dans l'état $|+>$, état propre de S_z de valeur propre $+\hbar/2$.

Ecrire le vecteur d'état normé $|\psi>$ qui représente le système des deux électrons, l'un étant dans l'état $|\varphi_{p_x}>$, l'autre dans l'état $|\varphi_{p_y}>$.

c. Même question, l'un des électrons étant dans l'état $|\varphi_{p_\alpha}>$, l'autre dans l'état $|\varphi_{p_\beta}>$, α et β étant deux angles quelconques. Montrer que le vecteur d'état $|\psi>$ obtenu est le même.

d. Le système est dans l'état $|\psi>$ de la question *b*. Calculer la densité de probabilité $\mathcal{P}(r, \theta, \varphi\,; r', \theta', \varphi')$ de trouver un électron en (r, θ, φ), l'autre en (r', θ', φ'). Montrer que la densité électronique $\rho(r, \theta, \varphi)$ [densité de probabilité de trouver un électron quelconque en (r, θ, φ)] a la symétrie de révolution autour de l'axe Oz. Déterminer la densité de probabilité pour que $\varphi - \varphi' = \varphi_0$, où φ_0 est donné ; étudier la variation de cette densité de probabilité avec φ_0.

4. Collision entre deux particules identiques

Les notations utilisées sont celles du § D-2-a-β du Chapitre XIV.

a. On considère deux particules (1) et (2) de même masse m, supposées pour le moment sans spin et discernables. Ces deux particules interagissent par un potentiel $V(r)$ ne dépendant que de leur distance mutuelle r. A l'instant initial t_0,le système est dans l'état $|1 : p\mathbf{e}_z; 2 : -p\mathbf{e}_z>$. Soit $U(t, t_0)$ l'opérateur d'évolution du système ; l'amplitude de probabilité de le trouver à l'instant t_1 dans l'état $|1 : p\mathbf{n}; 2 : -p\mathbf{n}>$ est :

$$F(\mathbf{n}) =< 1 : p\mathbf{n}; 2 : -p\mathbf{n}|U(t_1, t_0)|1 : p\mathbf{e}_z; 2 : -p\mathbf{e}_z >$$

Soient θ et φ les angles polaires du vecteur unitaire $\mathbf{n}$ dans un repère d'axes orthonormé $Oxyz$. Montrer que $F(\mathbf{n})$ ne dépend pas de φ. Calculer en fonction de $F(\mathbf{n})$ la probabilité de trouver l'une quelconque des particules (sans préciser laquelle) avec l'impulsion $p\mathbf{n}$, l'autre avec l'impulsion $-p\mathbf{n}$; que devient cette probabilité si l'on change θ en $\pi - \theta$?

b. On reprend le même problème [le potentiel d'interaction reste $V(r)$, indépendant des spins], mais cette fois avec deux particules identiques, initialement l'une dans l'état $|p\mathbf{e}_z, m_s>$, l'autre dans l'état $|-p\mathbf{e}_z, m'_s>$ (les nombres quantiques m_s et m'_s repèrent les valeurs propres $m_s\hbar$ et $m'_s\hbar$ des composantes de spin sur Oz). On suppose que $m_s \neq m'_s$. Exprimer en fonction de $F(\mathbf{n})$ la probabilité de trouver à l'instant t_1 une particule avec l'impulsion $p\mathbf{n}$ et le spin m_s, l'autre avec l'impulsion $-p\mathbf{n}$ et le spin m'_s. Si l'on ne fait aucune mesure sur les spins, quelle est la probabilité de trouver une particule avec l'impulsion $p\mathbf{n}$, l'autre avec l'impulsion $-p\mathbf{n}$? Que deviennent ces probabilités lorsqu'on change θ en $\pi - \theta$?

c. Reprendre la question précédente dans le cas où $m_s = m'_s$. Examiner en particulier la direction $\theta = \pi/2$, en distinguant deux possibilités, suivant que les particules sont des bosons ou des fermions. Montrer que, cette fois encore, la probabilité de diffusion est la même dans les directions θ et $\pi - \theta$.

5. Collision entre deux particules identiques non polarisées

On considère deux particules identiques, de spin s, entrant en collision. On suppose qu'on ne connaît pas leur état initial de spin : chacune des deux particules a la même probabilité de se trouver dans les $2s+1$ états de spin orthogonaux possibles. Montrer qu'avec les notations de l'exercice précédent la probabilité d'observer une diffusion dans la direction $\mathbf{n}$ est :

$$|F(\mathbf{n})|^2 + |F(-\mathbf{n})|^2 + \frac{\varepsilon}{2s+1}[F^*(\mathbf{n})F(-\mathbf{n}) + c.c.]$$

$\varepsilon = +1$ pour des bosons, -1 pour des fermions).

6. Valeurs possibles du moment cinétique relatif de deux particules identiques

On considère un système de deux particules identiques interagissant par un potentiel qui dépend seulement de leur distance relative, de sorte que l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{P}_1^2}{2m} + V(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$$

Comme au § B du Chapitre VII, on pose :

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{2}(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) \qquad \mathbf{P}_G = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$$
$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \qquad \mathbf{P} = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_1 + P_2)$$

H devient alors :

$$H = H_G + H_r$$

avec :

$$H_G = \frac{\mathbf{P}_G^2}{4m}$$
$$H_r = \frac{\mathbf{P}^2}{m} + V(R)$$

a. On suppose d'abord que les deux particules sont des bosons identiques de spin nul (mésons π par exemple).

α. On rapporte l'espace des états $\mathcal{E}$ du système à la base $\{|\mathbf{r}_G, \mathbf{r}>\}$ de vecteurs propres communs aux observables $\mathbf{R}_G$ et $\mathbf{R}$. Montrer que, si P_{21} est l'opérateur de permutation des deux particules :

$$P_{21}|\mathbf{r}_G, \mathbf{r}> = |\mathbf{r}_G, -\mathbf{r}>$$

β. On passe ensuite à la base $\{|\mathbf{p}_G; E_n, l, m>\}$ de vecteurs propres communs à $\mathbf{P}_G, H_r, \mathbf{L}^2$ et L_z ($\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P}$ étant le moment cinétique relatif des deux particules). Montrer que ces nouveaux vecteurs de base sont donnés par des expressions de la forme :

$$|\mathbf{p}_G; E_n, l, m> = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3 r_G \mathrm{e}^{i\mathbf{p}_G . \mathbf{r}_G/\hbar} \times \int \mathrm{d}^3 r R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)|\mathbf{r}_G, \mathbf{r}>$$

En déduire que :

$$P_{21}|\mathbf{p}_G; E_n, l, m> = (-1)^l|\mathbf{p}_G; E_n, l, m>$$

γ. Quelles sont les valeurs de l permises par le postulat de symétrisation ?

b. Les deux particules considérées sont maintenant des fermions identiques de spin 1/2 (électrons ou protons).

α. L'espace des états du système est d'abord rapporté à la base d'états $\{|\mathbf{r_G}, \mathbf{r}; \mathbf{S}, \mathbf{M}>\}$, kets propres communs à $\mathbf{R}_G, \mathbf{R}, \mathbf{S}^2$ et S_Z, où $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ est le spin total du système (les kets $|S, M>$ de l'espace des états de spin ont été déterminés au § B du Chapitre X). Montrer que :

$$P_{21}|\mathbf{r}_G, \mathbf{r}; S, M> = (-1)^{S+1}|\mathbf{r}_G, -\mathbf{r}; S, M>$$

β. On passe ensuite à la base $\{|\mathbf{p}_G; E_n, l, m; S, M >\}$ d'états propres communs à $\mathbf{P}_G$, H_r, $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$ et S_z.

Comme à la question a-β, montrer que :

$$P_{21}|\mathbf{p}_G; E_n, l, m; S, M >= (-1)^{S+1}(-1)^l|\mathbf{p}_G; E_n, l, m; S, M >$$

γ. En déduire les valeurs de l permises par le postulat de symétrisation pour chacune des valeurs de S (triplet et singulet).

c. (niveau plus difficile).

On rappelle que la section efficace totale de diffusion dans le repère du centre de masse de deux particules discernables interagissant par le potentiel $V(r)$ s'écrit :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l$$

où les δ_l sont les déphasages associés à $V(r)$ [*cf.* Chap. VIII, formule (C-58)].

α. Que devient cette section efficace si (les deux particules ayant même masse) l'appareil de mesure est sensible indifféremment aux deux particules ?

β. Montrer que dans le cas envisagé dans la question a précédente, l'expression de σ devient :

$$\sigma = \frac{16\pi}{k^2}\sum_{l \text{ pairs}}(2l+1)\sin^2\delta_l$$

γ. Pour deux fermions identiques de spin 1/2 non polarisés (cas de la question b précédente), établir que :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\left\{\sum_{l \text{ pairs}}(2l+1)\sin^2\delta_l + 3\sum_{l \text{ impairs}}(2l+1)\sin^2\delta_l\right\}$$

7. Densités de probabilité de présence pour un système de deux particules identiques

Soient $|\varphi>$ et $|\chi>$ deux états normés et orthogonaux appartenant à l'espace des états orbitaux $\mathcal{E}_\mathbf{r}$ d'un électron, $|+>$ et $|->$ les deux vecteurs propres, dans l'espace des états de spin $\mathcal{E}_s$, de la composante S_z de son spin.

a. On considère un système de deux électrons, l'un dans l'état $|\varphi, +>$, l'autre dans l'état $|\chi, ->$. Soit $\rho_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \mathrm{d}^3r\, \mathrm{d}^3r'$ la probabilité de trouver l'un d'entre eux dans un volume $\mathrm{d}^3\mathrm{r}$ centré au point $\mathbf{r}$, l'autre dans un volume $\mathrm{d}^3\mathrm{r}'$ centré au point $\mathbf{r}'$ [densité à deux corps] ; de même, soit $\rho_I(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^3\mathrm{r}$ la probabilité de trouver l'un des électrons dans un volume $\mathrm{d}^3\mathrm{r}$ centré au point $\mathbf{r}$ [densité à un corps]. Etablir les relations :

$$\rho_{II}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})|^2|\chi(\mathbf{r}')|^2 + |\varphi(\mathbf{r}')|^2|\chi(\mathbf{r})|^2$$

$$\rho_I(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 + |\chi(\mathbf{r})|^2$$

Montrer que ces expressions restent valables même si $|\varphi>$ et $|\chi>$ ne sont pas orthogonaux dans $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$.

Calculer les intégrales dans tout l'espace de $\rho_I(\mathbf{r})$ et de $\rho_{II}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$. Valent-elles 1 ? Pourquoi ?

Comparer ces résultats avec ceux que l'on obtiendrait pour un système de deux particules discernables (toutes deux de spin 1/2), l'une dans l'état $|\varphi,+>$, l'autre dans l'état $|\chi,->$, l'appareil qui mesure leur position étant supposé incapable de différencier les deux particules.

b. On suppose maintenant qu'un électron est dans l'état $|\varphi,+>$, l'autre dans l'état $|\chi,+>$. Montrer qu'on a alors :

$$\rho_{II}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = |\varphi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r})|^2$$
$$\rho_I(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 + |\chi(\mathbf{r})|^2$$

Calculer les intégrales dans tout l'espace de $\rho_I(\mathbf{r})$ et $\rho_{II}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$.

Que deviennent ρ_I et ρ_{II} si $|\varphi>$ et $|\chi>$ ne sont plus orthogonaux dans $\mathcal{E}_r$?

c. Mêmes questions pour deux bosons identiques, soit dans le même état de spin, soit dans deux états de spin orthogonaux.

8. Le but de cet exercice est de montrer le point suivant : une fois que l'on a convenablement symétrisé (ou antisymétrisé) le vecteur d'état d'un système de N bosons (ou fermions) identiques, il n'est pas indispensable, pour calculer la probabilité d'un résultat de mesure quelconque, d'effectuer à nouveau une symétrisation (ou une antisymétrisation) des kets associés à la mesure ; de façon plus précise, pourvu que le vecteur d'état appartienne à $\mathcal{E}_S$ (ou $\mathcal{E}_A$), on peut calculer les prévisions physiques comme si on était en présence d'un système de particules discernables étudiées au moyen d'appareils de mesure imparfaits incapables de les différencier.

Soit $|\chi>$ le vecteur d'état d'un système de N bosons identiques (tous les raisonnements qui vont être développés sont également valables pour des fermions). On a :

$$S|\psi>=|\psi> \tag{1}$$

I.

a. Soit $|\chi>$ le ket physique normé associé à une mesure où l'on trouve les N bosons dans des états individuels $|u_\alpha>$, $|u_\beta>, \ldots, |u_\nu>$ différents et orthonormés. Montrer que :

$$|\chi>=\sqrt{N!}S|1:u_\alpha;2:u_\beta;\ldots;N:u_\nu> \tag{2}$$

b. Montrer que, par suite des propriétés de symétrie de $|\psi>$:

$$|<1:u_\alpha;2:u_\beta;\ldots;N:u_\nu|\psi>|^2 = |<i:u_\alpha;j:u_\beta;\ldots;l:u_\nu|\psi>|^2$$

$i, j, \ldots, l$ étant une permutation quelconque des nombres 1, 2, …, N.

c. En déduire que la probabilité de trouver le système dans l'état $|\chi>$ s'écrit :

$$\begin{aligned} |<\chi|\psi>|^2 &= N!|<1:u_\alpha;2:u_\beta;\ldots;N:u_\nu|\psi>|^2 \\ &= \sum_{i,j,\ldots,l} |<i:u_\alpha;j:u_\beta;\ldots;l:u_\nu|\psi>|^2 \end{aligned} \quad (3)$$

la sommation portant sur toutes les permutations des nombres 1, 2, ..., N.

d. On suppose maintenant que les particules sont discernables, leur état étant décrit par le ket $|\psi>$. Quelle serait la probabilité de trouver l'une quelconque de ces particules dans l'état $|u_\alpha>$, une autre dans l'état $|u_\beta>$, ..., la dernière dans l'état $|u_\nu>$?

En conclure, par comparaison avec les résultats de *c*, que, pour des particules identiques, il est suffisant d'appliquer le postulat de symétrisation sur le seul vecteur d'état $|\psi>$ du système.

e. Comment serait modifiée la démonstration précédente si plusieurs des états individuels composant l'état $|\chi>$ étaient identiques ? (Pour simplifier, on pourra se limiter au cas $N = 3$).

II. *(niveau plus difficile)*

On considère maintenant le cas général où le résultat de mesure considéré n'est pas nécessairement défini par la donnée d'états individuels, la mesure pouvant de plus n'être pas complète. D'après les postulats du Chapitre XIV, on doit procéder de la façon suivante pour calculer la probabilité correspondante :

– tout d'abord, on fait comme si les particules étaient discernables et on les numérote, leur espace des états étant alors $\mathcal{E}$; soit alors $\mathcal{E}_m$ le sous-espace de $\mathcal{E}$ associé au résultat de mesure envisagé, la mesure étant effectuée avec des appareils incapables de différencier les particules ;
– $|\psi_m>$ désignant un ket quelconque de $\mathcal{E}_m$, on construit l'ensemble des kets $S\,|\psi_m>$ qui constitue un espace vectoriel $\mathcal{E}_m^S$ (projection de $\mathcal{E}_m$ sur $\mathcal{E}_S$) ; si la dimension de $\mathcal{E}_m^S$ est supérieure à 1, la mesure n'est pas complète ;
– la probabilité cherchée est alors égale au carré de la norme de la projection orthogonale sur $\mathcal{E}_m^S$ du ket $|\psi>$ décrivant l'état des N particules identiques.

a. P_α étant un opérateur quelconque de permutation des N particules, montrer que, par construction de $\mathcal{E}_m$:

$$P_\alpha|\psi_m>\in\mathcal{E}_m$$

En déduire que $\mathcal{E}_m$ est globalement invariant sous l'action de S et que $\mathcal{E}_m^S$ est simplement l'intersection de $\mathcal{E}_S$ et $\mathcal{E}_m$.

b. On construit dans $\mathcal{E}_m$, une base orthonormée :

$$\{|\varphi_m^1>,|\varphi_m^2>,\ldots,|\varphi_m^k>,|\varphi_m^{k+1}>,\ldots,|\varphi_m^p>\}$$

dont les k premiers vecteurs constituent une base de $\mathcal{E}_m^S$. Montrer que les kets $S|\varphi_m^n>$, où $k+1 \leqslant n \leqslant p$, doivent être des combinaisons linéaires des k premiers vecteurs de cette base ; en déduire, en effectuant leur produit scalaire par les bras $<\varphi_m^1|, <\varphi_m^2|, \ldots, <\varphi_m^k|$, que ces kets $S|\varphi_m^n>$ (avec $n \geqslant k+1$) sont nécessairement nuls.

c. Montrer à partir des résultats précédents que le caractère symétrique de $|\psi>$ entraîne :

$$\sum_{n=1}^{p} |<\varphi_m^n|\psi>|^2 = \sum_{n=1}^{k} |<\varphi_m^n|\psi>|^2$$

c'est-à-dire :

$$<\psi|P_m^S|\psi> = <\psi|P_m|\psi>$$

où P_m^S et P_m désignent respectivement les projecteurs sur $\mathcal{E}_m^S$ et $\mathcal{E}_m$.

Conclusion : Les probabilités des résultats de mesure peuvent être calculées à partir de la projection du ket $|\psi>$ (appartenant à $\mathcal{E}_S$) sur un sous-espace propre $\mathcal{E}_m$ dont les kets n'appartiennent pas tous à $\mathcal{E}_S$, mais où toutes les particules jouent un rôle équivalent.

9. Densité simple et densité double dans un gaz d'électrons libres au zéro absolu

I.

a. On considère un système de N particules $1, 2, \ldots, i, \ldots, N$ de même spin s. On suppose tout d'abord qu'elles ne sont pas identiques. Dans l'espace des états $\mathcal{E}(i)$ de la particule (i), le ket $|i : \mathbf{r}_0, m>$ représente un état où la particule (i) est localisée au point $\mathbf{r}_0$ dans l'état de spin $|m>$ ($m\hbar$: valeur propre de S_z).

On considère l'opérateur :

$$F_m(\mathbf{r}_0) = \sum_{i=1}^{N} \left\{ |i : \mathbf{r}_0, m> < i : \mathbf{r}_0, m| \otimes \prod_{j \neq i} I(j) \right\}$$

où $I(j)$ est l'opérateur identité dans l'espace $\mathcal{E}(j)$.

Soit $|\psi>$ l'état du système des N particules. Montrer que $<\psi|F_m(\mathbf{r}_0)|\psi> \mathrm{d}\tau$ représente la probabilité de trouver l'une quelconque des particules dans l'élément de volume infinitésimal $\mathrm{d}\tau$ centré en $\mathbf{r}_0$, la composante de son spin valant $m\hbar$.

b. On considère l'opérateur :

$$G_{mm'}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \left\{ |i : \mathbf{r}_0, m; j : \mathbf{r}'_0, m'> < i : \mathbf{r}_0, m; j : \mathbf{r}'_0, m'| \otimes \prod_{k \neq i,j} I(k) \right\}$$

Quelle est la signification physique de la quantité $<\psi|G_{mm'}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)|\psi> \mathrm{d}\tau\mathrm{d}\tau'$, où $\mathrm{d}\tau$ et $\mathrm{d}\tau'$ sont des volumes infinitésimaux ?

Les valeurs moyennes $<\psi|F_m(\mathbf{r}_0)|\psi>$ et $<\psi|G_{mm'}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}'_0)|\psi>$ seront respectivement notées $\rho^I_m(\mathbf{r}_0)$ et $\rho^{II}_{mm'}(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}'_0)$ et appelées densité simple et densité double du système des N particules.

Les expressions précédentes demeurent valables lorsque les particules sont identiques pourvu que $|\psi>$ soit le vecteur d'état du système convenablement symétrisé ou antisymétrisé (*cf.* exercice précédent).

II.

On considère un système de N particules identiques dans des états individuels normés et orthogonaux $|u_1>, |u_2>, \ldots, |u_N>$. Le vecteur d'état normé du système est :

$$|\psi> = \sqrt{N!}\; T\;|1:u_1; 2:u_2; \ldots; N:u_N>$$

où T est le symétriseur pour des bosons, l'antisymétriseur pour des fermions. On se propose dans cette partie de calculer les valeurs moyennes dans l'état $|\psi>$ d'opérateurs symétriques à une particule du type :

$$F = \sum_{i=1}^{N}\left\{ f(i) \otimes \prod_{j\neq i} I(j)\right\}$$

ou d'opérateurs symétriques à deux particules du type :

$$G = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}\left\{ g(i,j) \otimes \sum_{k\neq i,j} I(k)\right\}$$

a. Montrer que :

$$<\psi|F|\psi> = <1:u_1; 2:u_2; \ldots; N:u_N|\left[\sum_{\alpha}\varepsilon_\alpha P_\alpha\right] F|1:u_1; 2:u_2; \ldots; N:u_N>$$

où $\varepsilon_\alpha = +1$ pour les bosons, $+1$ ou -1 pour les fermions suivant que la permutation P_α est paire ou impaire.

Montrer que la même formule est valable pour l'opérateur G.

b. En déduire les relations :

$$<\psi|F|\psi> = \sum_{i=1}^{N} <i:u_i|f(i)|i:u_i>$$

$$\begin{aligned}<\psi|G|\psi> = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}\{&<i:u_i; j:u_j|g(i,j)|i:u_i; j:u_j> \\ &+ \varepsilon <i:u_j; j:u_i|g(i,j)|i:u_i; j:u_j>\}\end{aligned}$$

avec $\varepsilon = +1$ pour les bosons, $\varepsilon = -1$ pour les fermions.

III.

On se propose maintenant d'appliquer les résultats de la partie II aux opérateurs $F_m(\mathbf{r}_o)$ et $G_{mm'}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$ introduits dans la partie I, le système physique étudié étant un gaz de N électrons libres enfermés dans une boîte cubique de côté L au zéro absolu (Complément $\mathrm{C_{XIV}}$, § 1). En appliquant les conditions aux limites périodiques, on obtient des états individuels de la forme $|\varphi_{\mathbf{k}} > |\pm >$, où la fonction d'onde associée à $|\varphi_{\mathbf{k}} >$ est une onde plane $\frac{1}{L^{3/2}}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$, les composantes de $\mathbf{k}$ satisfaisant aux relations (26) du Complément $\mathrm{C_{XIV}}$. On appellera $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m$ l'énergie de Fermi du système, $\lambda_F = 2\pi/k_F$ la longueur d'onde de Fermi.

a. Montrer que les deux densités simples $\rho^I_+(\mathbf{r}_0)$ et $\rho^I_-(\mathbf{r}_0)$ sont toutes deux égales à :

$$\rho^I_+(\mathbf{r}_0) = \rho^I_-(\mathbf{r}_0) = \sum_k |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)|^2$$

la sommation sur $\mathbf{k}$ portant sur toutes les valeurs de $\mathbf{k}$, de module inférieur à k_F, et satisfaisant aux conditions aux limites périodiques. En utilisant le § 1 du Complément $\mathrm{C_{XIV}}$, montrer que $\rho^I_+(\mathbf{r}_0) = \rho^I_-(\mathbf{r}_0) = k_F^3/6\pi^2 = N/2L^3$. Ce résultat pouvait-il être prévu simplement ?

b. Montrer que les deux densités doubles $\rho^{II}_{+-}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$ et $\rho^{II}_{-+}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$ sont toutes deux égales à :

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}'_0)|^2 = \frac{N^2}{4L^6}$$

les sommations sur $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ étant définies comme plus haut. Interprétation physique ?

c. On s'intéresse enfin aux deux densités doubles $\rho^{II}_{++}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$ et $\rho^{II}_{--}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$. Etablir qu'elles sont toutes deux égales à :

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{k' \neq \mathbf{k}} \{|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}'_0)|^2 - \varphi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'_0)\varphi^*_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_0)\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}'_0)\}$$

Montrer qu'on peut supprimer la restriction $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ et en déduire que les deux densités doubles valent :

$$\frac{N^2}{4L^6} - \left|\sum_{\mathbf{k}} \varphi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'_0)\right|^2 = \frac{N^2}{4L^6}[1 - C^2(k_F d)]$$

avec $d = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}'_0|$, la fonction $C(x)$ étant définie par :

$$C(x) = \frac{3}{x^3}[\sin x - x \cos x]$$

(on pourra remplacer $\sum_k$ par une intégrale sur $\mathbf{k}$).

Comment varient avec la distance d entre $\mathbf{r}_0$ et $\mathbf{r}'_0$ les densités doubles $\rho^{II}_{++}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$ et $\rho^{II}_{--}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0)$? Montrer qu'il est pratiquement impossible de trouver deux électrons avec le même spin situés à une distance petite devant λ_F.

Appendice I

Séries de Fourier et transformation de Fourier

1 Séries de Fourier 1525
- 1-a Fonctions périodiques 1525
- 1-b Développement d'une fonction périodique en série de Fourier 1526
- 1-c Egalité de Bessel-Parseval 1527

2 Transformation de Fourier 1528
- 2-a Définitions 1528
- 2-b Propriétés simples 1529
- 2-c Formule de Parseval-Plancherel 1531
- 2-d Exemples 1531
- 2-e Transformation de Fourier dans l'espace à trois dimensions1532

Cet appendice est destiné à rappeler un certain nombre de définitions, de formules et de propriétés utiles en mécanique quantique. Il n'est pas question d'entrer ici dans le détail des raisonnements, ni de donner une démonstration rigoureuse des théorèmes mathématiques.

1. Séries de Fourier

1-a. Fonctions périodiques

Une fonction $f(x)$ d'une variable est dite *périodique* s'il existe un nombre réel non nul L tel que pour tout x :

$$\boxed{f(x+L) = f(x)} \tag{1}$$

L est appelé *période* de la fonction $f(x)$.

Si $f(x)$ est périodique de période L, elle admet également pour périodes tous les nombres nL, où n est un entier positif ou négatif. On définit la *période fondamentale* L_0 d'une telle fonction comme sa plus petite période positive (on utilise souvent en physique le terme "période" pour désigner en fait la période fondamentale d'une fonction).

Remarque:

À partir d'une fonction $f(x)$ définie seulement sur un intervalle fini $[a,b]$ de l'axe réel, on peut construire une fonction $f_p(x)$, égale à $f(x)$ sur $[a,b]$ et périodique de période $(b-a)$; $f_p(x)$ est continue si $f(x)$ l'est et si :

$$f(b) = f(a) \tag{2}$$

On sait que les *fonctions trigonométriques* sont périodiques. En particulier :

$$\cos 2\pi \frac{x}{L} \quad \text{et} \quad \sin 2\pi \frac{x}{L} \tag{3}$$

admettent L pour période fondamentale.

Un autre exemple particulièrement important de fonctions périodiques est constitué par les *exponentielles périodiques.* Pour qu'une exponentielle $\mathrm{e}^{\alpha x}$ ait pour période L, il faut et il suffit d'après la définition (1) que :

$$\mathrm{e}^{\alpha L} = 1 \tag{4}$$

c'est-à-dire :

$$\alpha L = 2in\pi \tag{5}$$

où n est un entier. Il existe donc deux exponentielles de période fondamentale L :

$$\mathrm{e}^{\pm 2i\pi \frac{x}{L}} \tag{6}$$

qui sont d'ailleurs reliées aux fonctions trigonométriques (3) de même période :

$$\mathrm{e}^{\pm 2i\pi \frac{x}{L}} = \cos 2\pi \frac{x}{L} \pm i \sin 2\pi \frac{x}{L} \tag{7}$$

L'exponentielle $\mathrm{e}^{2in\pi x/L}$ admet également L pour période, mais sa période fondamentale est L/n.

1-b. Développement d'une fonction périodique en série de Fourier

Soit $f(x)$ une fonction périodique de période fondamentale L. Si elle vérifie certaines conditions mathématiques (pratiquement toujours réalisées en physique), on peut la développer en série d'exponentielles imaginaires ou de fonctions trigonométriques.

α. Série d'exponentielles imaginaires

On peut écrire $f(x)$ sous la forme :

$$\boxed{f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \, \mathrm{e}^{ik_n x}} \tag{8}$$

avec :

$$k_n = n \frac{2\pi}{L} \tag{9}$$

Les coefficients c_n de la série de Fourier (8) sont donnés par la formule :

$$\boxed{c_n = \frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{-ik_n x} f(x)} \tag{10}$$

x_0 étant un nombre réel quelconque.

Pour établir (10), multiplions la relation (8) par $\mathrm{e}^{-ik_p x}$ et intégrons entre x_0 et $x_0 + L$:

$$\int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{-ik_p x} f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{i(k_n - k_p)x} \tag{11}$$

L'intégrale du second membre est nulle pour $n \neq p$ et vaut L pour $n = p$. D'où la formule (10). On montre facilement que la valeur obtenue pour c_n est indépendante du nombre x_0 choisi.

On appelle *spectre de Fourier* de $f(x)$ l'ensemble des valeurs $|c_n|$. Notons que $f(x)$ est réelle si et seulement si :

$$c_{-n} = c_n^* \tag{12}$$

β. Série de cosinus et de sinus

Si, dans la série (8), on groupe les termes correspondant à des valeurs opposées de n, on obtient :

$$f(x) = c_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(c_n \mathrm{e}^{ik_n x} + c_{-n}\, \mathrm{e}^{-ik_n x}\right) \tag{13}$$

soit, d'après (7) :

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos k_n x + b_n \sin k_n x) \tag{14}$$

avec :

$$\begin{aligned} &a_0 = c_0 \\ &\left.\begin{aligned} a_n &= c_n + c_{-n} \\ b_n &= i(c_n - c_{-n}) \end{aligned}\right\} n > 0 \end{aligned} \tag{15}$$

Les formules donnant les coefficients a_n et b_n peuvent donc se déduire de (10) :

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\, f(x) \\ a_n &= \frac{2}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\, f(x)\, \cos k_n x \\ b_n &= \frac{2}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\, f(x)\, \sin k_n x \end{aligned} \tag{16}$$

Si $f(x)$ a une parité déterminée, le développement (14) est particulièrement commode, car :

$$\begin{aligned} b_n = 0 \quad &\text{si} \quad f(x) \text{ est paire} \\ a_n = 0 \quad &\text{si} \quad f(x) \text{ est impaire} \end{aligned} \tag{17}$$

De plus, si $f(x)$ est réelle, les coefficients a_n et b_n sont réels.

1-c. Egalité de Bessel-Parseval

On montre facilement, à partir du développement de Fourier (8), que :

$$\boxed{\frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\, |f(x)|^2 = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |c_n|^2} \tag{18}$$

En effet, on a d'après (8) :

$$\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\ |f(x)|^2 = \sum_{n,p} c_p^*\ c_n \frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\ \mathrm{e}^{i(k_n-k_p)x} \tag{19}$$

et, comme en (11), l'intégrale du second membre vaut $L\ \delta_{np}$, ce qui démontre (18).

L'égalité de Bessel-Parseval (18) s'écrit encore lorsqu'on utilise le développement (14) :

$$\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\ |f(x)|^2 = |a_0|^2 + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[|a_n|^2 + |b_n|^2\right] \tag{20}$$

Si l'on a deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ de même période L, dont les coefficients de Fourier sont respectivement c_n et d_n, on peut généraliser l'égalité (18) sous la forme :

$$\frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\ g^*(x)\ f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} d_n^*\ c_n \tag{21}$$

2. Transformation de Fourier

2-a. Définitions

α. L'intégrale de Fourier comme limite d'une série de Fourier

Considérons maintenant une fonction $f(x)$ non nécessairement périodique, et définissons $f_L(x)$ comme la fonction périodique de période L coïncidant avec $f(x)$ sur l'intervalle $[-L/2,\ L/2]$; la fonction $f_L(x)$ peut être développée en série de Fourier :

$$f_L(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n\,\mathrm{e}^{ik_nx} \tag{22}$$

où k_n est défini par la formule (9), et :

$$c_n = \frac{1}{L}\int_{x_0}^{x_0+L} \mathrm{d}x\,\mathrm{e}^{-ik_nx} f_L(x) = \frac{1}{L}\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \mathrm{d}x\,\mathrm{e}^{-ik_nx} f(x) \tag{23}$$

Lorsque L tend vers l'infini, $f_L(x)$ se confond avec $f(x)$. Nous allons donc, dans les expressions précédentes, faire tendre L vers l'infini.

La définition (9) de k_n donne :

$$k_{n+1} - k_n = \frac{2\pi}{L} \tag{24}$$

Remplaçons alors $1/L$ en fonction de $(k_{n+1} - k_n)$ dans la formule (23), et reportons cette valeur de c_n dans la série (22) :

$$f_L(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{k_{n+1}-k_n}{2\pi}\,\mathrm{e}^{ik_nx}\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \mathrm{d}\xi\,\mathrm{e}^{-ik_n\xi} f(\xi) \tag{25}$$

Lorsque $L \longrightarrow \infty$, $k_{n+1} - k_n$ tend vers zéro [*cf.* (24)], de sorte que la somme sur n se transforme en une intégrale définie ; $f_L(x)$ tend vers $f(x)$; l'intégrale figurant dans (25) devient une fonction de la variable continue k. Si l'on pose :

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-ikx} f(x) \tag{26}$$

la relation (25) s'écrit dans la limite où L est infini :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k\, \mathrm{e}^{ikx} \tilde{f}(k) \tag{27}$$

$f(x)$ et $\tilde{f}(k)$ sont dites *transformées de Fourier* l'une de l'autre.

β. La transformation de Fourier en mécanique quantique

En mécanique quantique, on utilise le plus souvent des conventions légèrement différentes : si $\psi(x)$ est une fonction d'onde (à une dimension), sa transformée de Fourier $\overline{\psi}(p)$ est définie par :

$$\boxed{\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-ipx} \; \psi(x)} \tag{28}$$

et la formule inverse s'écrit :

$$\boxed{\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p\, \mathrm{e}^{ipx/\hbar} \; \overline{\psi}(p)} \tag{29}$$

Pour passer des formules (26) et (27) à (28) et (29), il suffit de poser :

$$p = \hbar k \tag{30}$$

(p a les dimensions d'une impulsion si x est une longueur), et :

$$\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \tilde{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \tilde{\psi}\left(\frac{p}{\hbar}\right) \tag{31}$$

Dans cet appendice, nous utiliserons la définition (28) de la transformée de Fourier, comme on le fait couramment en mécanique quantique, au lieu de la définition habituelle (26). Pour revenir à cette dernière, il suffit d'ailleurs de remplacer dans toutes les formules qui vont suivre $\hbar$ par 1 et p par k.

2-b. Propriétés simples

Nous symboliserons les formules (28) et (29) par la notation condensée :

$$\overline{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x)] \tag{32a}$$

$$\psi(x) = \overline{\mathcal{F}}[\overline{\psi}(p)] \tag{32b}$$

On démontre facilement les propriétés suivantes :

$$(i) \qquad \overline{\psi}(p-p_0) = \mathcal{F}[\mathrm{e}^{ip_0x/\hbar}\,\psi(x)] \tag{33}$$
$$\mathrm{e}^{-ipx_0/\hbar}\overline{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x-x_0)]$$

Ceci découle directement de la définition (28).

$$(ii) \qquad \overline{\psi}(p) = \mathcal{F}[\psi(x)] \Longrightarrow \mathcal{F}[\psi(cx)] = \frac{1}{|c|}\overline{\psi}\left(\frac{p}{c}\right) \tag{34}$$

Il suffit pour le voir d'effectuer le changement de variable d'intégration :

$$u = cx \tag{35}$$

En particulier :

$$\mathcal{F}[\psi(-x)] = \overline{\psi}(-p) \tag{36}$$

Si donc la fonction $\psi(x)$ est de parité déterminée, sa transformée de Fourier a la même parité.

$$(iii) \qquad \psi(x) \text{ réelle} \leftrightarrow [\overline{\psi}(p)]^* = \overline{\psi}(-p) \tag{37a}$$
$$\psi(x) \text{ imaginaire pure} \leftrightarrow [\overline{\psi}(p)]^* = -\overline{\psi}(-p) \tag{37b}$$

Les mêmes relations sont valables si l'on intervertit les fonctions ψ et $\overline{\psi}$.

(*iv*) Si $f^{(n)}$ désigne la dérivée d'ordre n de la fonction f, des dérivations successives sous le signe somme donnent à partir de (28) et (29) :

$$\mathcal{F}[\psi^{(n)}(x)] = \left(\frac{ip}{\hbar}\right)^n \overline{\psi}(p) \tag{38a}$$

$$\overline{\psi}^{(n)}(p) = \mathcal{F}\left[\left(-\frac{ix}{\hbar}\right)^n \psi(x)\right] \tag{38b}$$

(*v*) Le *produit de convolution* de deux fonctions $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ est par définition la fonction $\psi(x)$ égale à :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y\ \psi_1(y)\,\psi_2(x-y) \tag{39}$$

Sa transformée de Fourier est proportionnelle au produit ordinaire des transformées de $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$:

$$\overline{\psi}(p) = \sqrt{2\pi\hbar}\,\overline{\psi}_1(p)\,\overline{\psi}_2(p) \tag{40}$$

Appliquons en effet la transformation de Fourier à l'expression (39) :

$$\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\,\mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}y\ \psi_1(y)\,\psi_2(x-y) \tag{41}$$

et effectuons le changement de variables d'intégration :

$$\{x, y\} \Longrightarrow \{u = x - y, y\} \tag{42}$$

Il vient alors, si l'on multiplie et divise par $e^{ipy/\hbar}$:

$$\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy\, e^{-ipy/\hbar}\psi_1(y) \int_{-\infty}^{+\infty} du\, e^{-ipu/\hbar}\psi_2(u) \tag{43}$$

ce qui démontre la formule (40).

(vi) Lorsque $\psi(x)$ a l'allure d'un pic de largeur Δx, la largeur Δp de $\overline{\psi}(p)$ vérifie :

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar \tag{44}$$

(voir le § C-2 du Chapitre I, où cette inégalité est analysée).

2-c. Formule de Parseval-Plancherel

La transformation de Fourier conserve la norme :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, |\psi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dp\, |\overline{\psi}(p)|^2} \tag{45}$$

Pour démontrer cette égalité, il suffit d'utiliser les relations (28) et (29) de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, |\psi(x)|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp\ e^{ipx/\hbar}\overline{\psi}(p) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp\ \overline{\psi}(p) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{ipx/\hbar}\psi^*(x) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp\ \overline{\psi}^*(p)\ \overline{\psi}(p)\end{aligned} \tag{46}$$

Comme au § 1-c, la formule de Parseval-Plancherel peut être généralisée :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \varphi^*(x)\ \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp\ \overline{\varphi}^*(p)\ \overline{\psi}(p)} \tag{47}$$

2-d. Exemples

Nous nous contenterons de donner trois exemples de transformées de Fourier, pour lesquels les calculs ne présentent pas de difficulté.

(i) Fonction créneau

$$\left.\begin{aligned}\psi(x) &= \frac{1}{a} \quad \text{pour} \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ &= 0 \quad \text{pour} \quad |x| > \frac{a}{2}\end{aligned}\right\} \Longleftrightarrow \overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{\sin(pa/2\hbar)}{pa/2\hbar} \tag{48}$$

(ii) Exponentielle décroissante

$$\psi(x) = e^{-|x|/a} \Longleftrightarrow \overline{\psi}(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar}} \frac{1/a}{(p^2/\hbar^2) + (1/a^2)} \tag{49}$$

(*iii*) Fonction gaussienne

$$\psi(x) = \mathrm{e}^{-x^2/a^2} \Longleftrightarrow \overline{\psi}(p) = \frac{a}{\sqrt{2\hbar}}\,\mathrm{e}^{-p^2a^2/4\hbar^2} \tag{50}$$

(notons ce fait remarquable que la forme gaussienne est conservée dans la transformation de Fourier).

> ***Remarque:***
> Dans chacun des trois cas précédents, on peut définir des largeurs Δx et Δp pour $\psi(x)$ et $\overline{\psi}(p)$ respectivement, et vérifier concrètement l'inégalité (44).

2-e. Transformation de Fourier dans l'espace à trois dimensions

Pour des fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ dépendant des trois variables d'espace x, y, z, on remplace les formules (28) et (29) par :

$$\overline{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3r\ \mathrm{e}^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\ \psi(\mathbf{r}) \tag{51a}$$

$$\overline{\psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3p\ \mathrm{e}^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\ \overline{\psi}(\mathbf{p}) \tag{51b}$$

Les propriétés énoncées plus haut (§§ 2-b et 2-c) se généralisent aisément à trois dimensions.

Si ψ ne dépend que du module r du rayon-vecteur $\mathbf{r}$, $\overline{\psi}$ ne dépend que du module p de l'impulsion $\mathbf{p}$ et peut être calculée par la formule :

$$\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\frac{2}{p}\int_0^\infty \mathrm{r}\,\mathrm{d}r\ \sin\frac{pr}{\hbar}\ \psi(r) \tag{52}$$

Calculons tout d'abord, à partir de (51a), la valeur de $\overline{\psi}$ pour un vecteur $\mathbf{p}'$ déduit de $\mathbf{p}$ par une rotation quelconque $\mathcal{R}$:

$$\mathbf{p}' = \mathcal{R}\mathbf{p} \tag{53}$$

$$\overline{\psi}(\mathbf{p}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3r\,\mathrm{e}^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar}\psi(r) \tag{54}$$

Dans cette intégrale, remplaçons la variable muette $\mathbf{r}$ par $\mathbf{r}'$, puis posons :

$$\mathbf{r}' = \mathcal{R}\mathbf{r} \tag{55}$$

L'élément de volume étant conservé dans une rotation, on a :

$$\mathrm{d}^3r' = \mathrm{d}^3r \tag{56}$$

De plus, la fonction ψ est inchangée car le module de $\mathbf{r}'$ reste égal à r ; enfin :

$$\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}' = \mathbf{p}\cdot\mathbf{r} \tag{57}$$

puisque le produit scalaire est invariant par rotation. On en déduit :

$$\overline{\psi}(\mathbf{p}') = \overline{\psi}(\mathbf{p}) \tag{58}$$

c'est-à-dire que $\overline{\psi}$ ne dépend que du module de $\mathbf{p}$ et pas de sa direction.

On peut alors prendre $\mathbf{p}$ suivant Oz pour évaluer $\overline{\psi}(p)$:

$$\begin{aligned}
\overline{\psi}(p) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3 r\, \mathrm{e}^{-ipz/\hbar}\, \psi(r) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_0^\infty r^2\, \mathrm{d}r\, \psi(r) \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\pi \mathrm{d}\theta\, \sin\theta\, \mathrm{e}^{-ipr\cos\theta/\hbar} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_0^\infty r^2\, \mathrm{d}r\, \psi(r)\, 2\pi \frac{2\hbar}{pr} \sin\frac{pr}{\hbar} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{2}{p} \int_0^\infty r\, \mathrm{d}r\, \psi(r) \sin\frac{pr}{\hbar}
\end{aligned} \tag{59}$$

On trouve bien la formule (52).

Références et conseils de lecture :

Voir par exemple Arfken (10.4), Chap. 14 et 15, ou Butkov (10.8), Chap. 4 et 7 ; Bass (10.1), vol. **I,** Chap. XVIII à XX ; section 10 de la bibliographie, en particulier la partie “Transformation de Fourier-Distributions”.

Appendice II

La "fonction" δ de Dirac

1 Introduction ; principales propriétés 1535
1-a Introduction de la "fonction" δ 1535
1-b Fonctions tendant vers δ 1536
1-c Propriétés de δ 1538
2 La "fonction" δ et la transformation de Fourier 1540
2-a Transformée de Fourier de δ 1540
2-b Applications 1540
3 Primitive et dérivées de la "fonction" δ 1541
3-a δ est la dérivée de la "fonction-saut" 1541
3-b Dérivées de δ 1543
4 La "fonction" δ dans l'espace à trois dimensions 1544

La "fonction" δ est en réalité une distribution. Nous allons la considérer ici du point de vue de la physique et la traiter comme une fonction ordinaire ; cette approche, bien que non rigoureuse mathématiquement, est suffisante pour les applications à la mécanique quantique.

1. Introduction ; principales propriétés

1-a. Introduction de la "fonction" δ

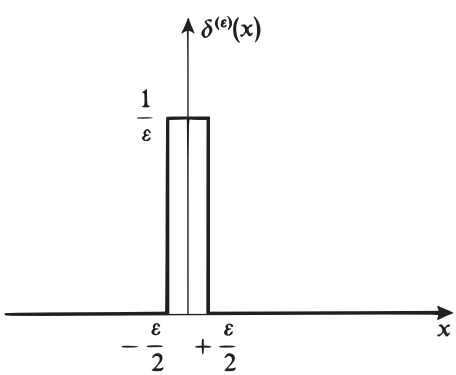


FIGURE *1 – Fonction $\delta^{(\varepsilon)}(x)$: créneau de largeur ε, de hauteur 1/ε, centré en $x = 0$.*

Considérons la fonction $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ donnée par (*cf.* Fig. 1) :

$$\begin{aligned} \delta^{(\varepsilon)}(x) &= \frac{1}{\varepsilon} \quad \text{pour} \quad -\frac{\varepsilon}{2} < x < \frac{\varepsilon}{2} \\ &= 0 \quad \text{pour} \quad |x| > \frac{\varepsilon}{2} \end{aligned} \tag{1}$$

où ε est un nombre positif, et calculons l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \delta^{(\varepsilon)}(x) \, f(x) \tag{2}$$

où $f(x)$ est une fonction quelconque bien définie pour $x = 0$. Si ε est suffisamment petit, la variation de $f(x)$ sur l'intervalle effectif d'intégration $[-\varepsilon/2, \varepsilon/2]$ est négligeable, et $f(x)$ reste pratiquement égal à $f(0)$, de sorte que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \delta^{(\varepsilon)}(x) \, f(x) \simeq f(0) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \delta^{(\varepsilon)}(x) = f(0) \tag{3}$$

L'approximation est d'autant meilleure que ε est plus petit. Nous passons donc à la limite $\varepsilon = 0$ et définissons la "fonction" δ par la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \delta(x) \, f(x) = f(0) \tag{4}$$

valable pour toute fonction $f(x)$ définie à l'origine. De façon plus générale, $\delta(x - x_0)$ est par définition telle que :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \delta(x - x_0) \, f(x) = f(x_0)} \tag{5}$$

Remarques:

(i) En réalité, la notation intégrale dans (5) n'est pas justifiée mathématiquement, et l'on définit δ de manière rigoureuse non comme une fonction, mais comme une distribution. Cette distinction n'est pas essentielle d'un point de vue physique où il est impossible de distinguer entre $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ et $\delta(x)$ dès que ε est négligeable devant toutes les longueurs intervenant dans un problème donné : toutes les fonctions $f(x)$ que l'on peut avoir à considérer varient alors de façon inappréciable sur un intervalle de largeur ε. Toutes les fois qu'il pourrait y avoir une difficulté mathématique, il suffit d'imaginer que $\delta(x)$ est en fait $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ [ou une fonction analogue mais plus régulière, par exemple l'une de celles données en (7), (8), (9), (10), (11)] avec ε extrêmement petit mais non strictement nul.

(ii) Pour des bornes d'intégration quelconques a et b, on a :

$$\begin{aligned} \int_{a}^{b} \mathrm{d}x \, \delta(x) \, f(x) &= f(0) \quad \text{si} \quad 0 \in [a, b] \\ &= 0 \quad \text{si} \quad 0 \notin [a, b] \end{aligned} \tag{6}$$

1-b. Fonctions tendant vers δ

On montre facilement que, outre $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ définie en (1), les fonctions suivantes tendent vers $\delta(x)$, c'est-à-dire satisfont à (5), lorsque le paramètre ε tend vers zéro

par valeurs positives :

$$(i) \qquad \frac{1}{2\varepsilon}\mathrm{e}^{-|x|/\varepsilon} \tag{7}$$

$$(ii) \qquad \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} \tag{8}$$

$$(iii) \qquad \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}}\ \mathrm{e}^{-x^2/\varepsilon^2} \tag{9}$$

$$(iv) \qquad \frac{1}{\pi}\frac{\sin(x/\varepsilon)}{x} \tag{10}$$

$$(v) \qquad \frac{\varepsilon}{\pi}\frac{\sin^2(x/\varepsilon)}{x^2} \tag{11}$$

Signalons également une identité souvent utile en mécanique quantique (notamment en théorie des collisions) :

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+}\frac{1}{x\pm i\varepsilon} = \mathcal{P}\frac{1}{x} \mp i\pi\,\delta(x) \tag{12}$$

où $\mathcal{P}$ désigne la partie principale de Cauchy, définie par :

$$\mathcal{P}\int_{-A}^{+B}\frac{\mathrm{d}x}{x}f(x) = \operatorname*{Lim}_{\eta\to 0_+}\left[\int_{-A}^{-\eta}+\int_{+\eta}^{+B}\right]\frac{\mathrm{d}x}{x}f(x); \quad A, B > 0 \tag{13}$$

[$f(x)$ étant une fonction régulière en $x = 0$] [1].

Pour démontrer l'identité (12), séparons les parties réelle et imaginaire de $1/(x\pm i\varepsilon)$:

$$\frac{1}{x\pm i\varepsilon} = \frac{x\mp i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} \tag{14}$$

La partie imaginaire étant proportionnelle à la fonction (8) :

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+} \mp i\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} = \mp i\pi\,\delta(x) \tag{15}$$

Quant à la partie réelle, multiplions-la par une fonction $f(x)$ régulière à l'origine et intégrons sur x :

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{x\,\mathrm{d}x}{x^2+\varepsilon^2}f(x) = \operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+}\ \operatorname*{Lim}_{\eta\to 0_+}\left[\int_{-\infty}^{-\eta}+\int_{-\eta}^{+\eta}+\int_{+\eta}^{+\infty}\right]\frac{x\,\mathrm{d}x}{x^2+\varepsilon^2}f(x) \tag{16}$$

La deuxième intégrale est nulle :

$$\operatorname*{Lim}_{\eta\to 0_+}\int_{-\eta}^{+\eta}\frac{x\,\mathrm{d}x}{x^2+\varepsilon^2}f(x) = f(0)\ \operatorname*{Lim}_{\eta\to 0_+}\ \frac{1}{2}\left[\mathrm{Log}(x^2+\varepsilon^2)\right]_{-\eta}^{+\eta} = 0 \tag{17}$$

1. En pratique, on utilise souvent l'une des égalités :

$$\mathcal{P}\int_{-A}^{+B}\frac{\mathrm{d}x}{x}f(x) = \int_{-B}^{+B}\mathrm{d}x\frac{f_-(x)}{x} + \int_{-A}^{-B}\frac{\mathrm{d}x}{x}f(x) = \int_{-A}^{+B}\mathrm{d}x\frac{f(x)-f(0)}{x} + f(0)\ \mathrm{Log}\frac{B}{A}$$

où $f_-(x) = [f(x) - f(-x)]/2$ est la partie impaire de f. L'intérêt de ces formules est d'éliminer explicitement la divergence à l'origine.

Si alors on intervertit les passages à la limite dans (16), la limite $\varepsilon \longrightarrow 0$ ne présente pas de difficulté dans les deux autres intégrales, de sorte que :

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon\to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x\,\mathrm{d}x}{x^2+\varepsilon^2} f(x) = \operatorname*{Lim}_{\eta\to 0_+} \left[\int_{-\infty}^{-\eta} + \int_{+\eta}^{+\infty}\right] \frac{\mathrm{d}x}{x} f(x) \tag{18}$$

Ceci achève la démonstration de l'identité (12).

1-c. Propriétés de δ

Les propriétés que nous allons maintenant énoncer se démontrent à partir de la définition (5) : on multiplie les deux membres des égalités ci-dessous par une fonction $f(x)$, on intègre, et on montre que les résultats obtenus sont bien égaux.

(*i*) $$\delta(-x) = \delta(x) \tag{19}$$

(*ii*) $$\delta(cx) = \frac{1}{|c|}\delta(x) \tag{20}$$

et de façon plus générale :

$$\delta[g(x)] = \sum_j \frac{1}{|g'(x_j)|}\delta(x-x_j) \tag{21}$$

où $g'(x)$ est la dérivée de $g(x)$ et les x_j sont les zéros simples de la fonction $g(x)$:

$$\begin{aligned} g(x_j) &= 0 \\ g'(x_j) &\neq 0 \end{aligned} \tag{22}$$

La sommation porte sur tous les zéros simples de $g(x)$; si $g(x)$ admet des zéros multiples [c'est-à-dire tels que $g'(x_j)$ soit nul] l'expression $\delta[g(x)]$ n'a pas de sens.

(*iii*) $$x\,\delta(x-x_0) = x_0\,\delta(x-x_0) \tag{23}$$

et en particulier :

$$x\,\delta(x) = 0 \tag{24}$$

La réciproque est également vraie ; on peut montrer que l'équation :

$$x\,u(x) = 0 \tag{25}$$

a pour solution générale :

$$u(x) = c\,\delta(x) \tag{26}$$

où c est une constante quelconque.

Plus généralement

$$g(x)\,\delta(x-x_0) = g(x_0)\,\delta(x-x_0) \tag{27}$$

(iv) $$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\,\delta(x-y)\,\delta(x-z) = \delta(y-z) \tag{28}$$

L'égalité (28) peut se comprendre en partant de fonctions $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ du type de celles représentées sur la Figure 1. L'intégrale :

$$F^{(\varepsilon)}(y,z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \delta^{(\varepsilon)}(x-y)\, \delta^{(\varepsilon)}(x-z) \tag{29}$$

est nulle tant que $|y-z| > \varepsilon$, c'est-à-dire tant que les deux créneaux ne se recouvrent pas (Fig. 2).

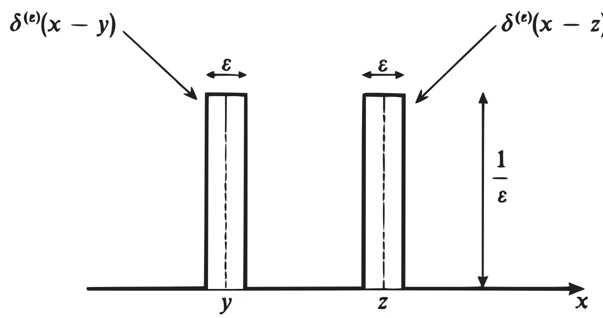


FIGURE 2 – *Fonctions $\delta^{(\varepsilon)}(x-y)$ et $\delta^{(\varepsilon)}(x-z)$: deux créneaux de largeur ε, de hauteur $1/\varepsilon$, centrés respectivement en $x=y$ et $x=z$.*

La valeur maximale de l'intégrale, obtenue pour $y=z$, vaut $1/\varepsilon$. Entre cette valeur maximale et 0, la variation de $F^{(\varepsilon)}(y,z)$ avec $y-z$ est linéaire (Fig. 3). On voit alors immédiatement que $F^{(\varepsilon)}(y,z)$ tend vers $\delta(y-z)$ quand $\varepsilon \longrightarrow 0$.

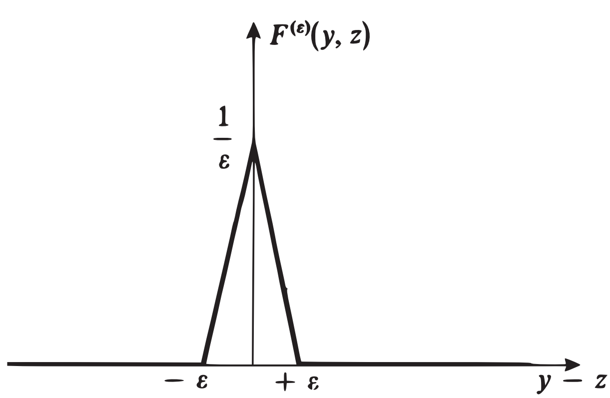


FIGURE 3 – *Variations en fonction de $y-z$ du produit scalaire $F^{(\varepsilon)}(y,z)$ des deux fonctions créneaux représentées sur la Figure 2 : ce produit scalaire est nul quand les deux créneaux ne se recouvrent pas ($|y-z| \geq \varepsilon$), maximal lorsqu'ils coïncident. $F^{(\varepsilon)}(y,z)$ tend vers $\delta(y-z)$ quand $\varepsilon \longrightarrow 0$.*

Remarque:

Une somme de fonctions δ régulièrement espacées :

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(x - qL) \tag{30}$$

peut être considérée comme une “fonction” périodique de période L. En lui appliquant les formules (8), (9) et (10) de l’Appendice I, on peut l’écrire sous la forme :

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(x - qL) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{2i\pi \frac{nx}{L}} \tag{31}$$

2. La “fonction” δ et la transformation de Fourier

2-a. Transformée de Fourier de δ

La définition (28) de l’Appendice I et la formule (5) permettent de calculer immédiatement la transformée de Fourier $\overline{\delta}_{x_0}(p)$ de $\delta(x - x_0)$:

$$\overline{\delta}_{x_0}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-ipx/\hbar}\, \delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, \mathrm{e}^{-ipx_0/\hbar} \tag{32}$$

En particulier, celle de $\delta(x)$ est une constante :

$$\overline{\delta}_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tag{33}$$

La transformation de Fourier inverse [relation (29) de l’Appendice I] donne donc :

$$\boxed{\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p\, \mathrm{e}^{ip(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}k\, \mathrm{e}^{ik(x-x_0)}} \tag{34}$$

Ce résultat peut d’ailleurs être retrouvé à partir de la fonction $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ définie en (1) ou de chacune des fonctions données au § 1-b. Par exemple, la formule (48) de l’Appendice I permet d’écrire :

$$\delta^{(\varepsilon)}(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p\; \mathrm{e}^{ipx/\hbar}\; \frac{\sin(p\varepsilon/2\hbar)}{p\varepsilon/2\hbar} \tag{35}$$

Si l’on fait tendre ε vers zéro, on obtient bien (34).

2-b. Applications

L’expression (34) de la fonction δ est souvent très commode. Nous allons montrer par exemple comment elle permet de retrouver simplement la transformation de Fourier inverse et l’égalité de Parseval-Plancherel [formules (29) et (45) de l’Appendice I].

A partir de :

$$\overline{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; \mathrm{e}^{-ipx/\hbar} \, \psi(x) \tag{36}$$

calculons :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \; \mathrm{e}^{ipx/\hbar} \; \overline{\psi}(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\xi \, \psi(\xi) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \; \mathrm{e}^{ip(x-\xi)/\hbar} \tag{37}$$

On reconnaît dans la deuxième intégrale $\delta(x - \xi)$, de sorte que :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \; \mathrm{e}^{ipx/\hbar} \; \overline{\psi}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\xi \, \psi(\xi) \; \delta(x - \xi) = \psi(x) \tag{38}$$

ce qui est la formule d’inversion de la transformation de Fourier.

De même :

$$|\overline{\psi}(p)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; \mathrm{e}^{ipx/\hbar} \; \psi^*(x) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x' \, \mathrm{e}^{-ipx'/\hbar} \; \psi(x') \tag{39}$$

Si l’on intègre cette expression sur p, il vient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \; |\overline{\psi}(p)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; \psi^*(x) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x' \; \psi(x') \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \; \mathrm{e}^{ip(x-x')/\hbar} \tag{40}$$

c’est-à-dire d’après (34) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \; |\overline{\psi}(p)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; \psi^*(x) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x' \psi(x') \, \delta(x - x') = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \; |\psi(x)|^2 \tag{41}$$

qui n’est autre que la formule de Parseval-Plancherel.

On peut obtenir de façon analogue la transformée de Fourier d’un produit de convolution [*cf.* formules (39) et (40) de l’Appendice I].

3. Primitive et dérivées de la “fonction” δ

3-a. δ est la dérivée de la “fonction-saut”

Calculons la primitive :

$$\theta^{(\varepsilon)}(x) = \int_{-\infty}^{x} \delta^{(\varepsilon)}(x') \, \mathrm{d}x' \tag{42}$$

de la fonction $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ définie en (1). On vérifie aisément que $\theta^{(\varepsilon)}(x)$ est égale à 0 pour $x \leq -\frac{\varepsilon}{2}$, à 1 pour $x \geq \frac{\varepsilon}{2}$, à $\frac{1}{\varepsilon}\left(x + \frac{\varepsilon}{2}\right)$ pour $-\frac{\varepsilon}{2} \leq x \leq \frac{\varepsilon}{2}$. Les variations de $\theta^{(\varepsilon)}(x)$ avec x sont représentées sur la Figure 4. Quand $\varepsilon \to 0$, $\theta^{(\varepsilon)}(x)$ tend vers la “*fonction-saut de Heaviside*” $\theta(x)$, qui vaut par définition :

$$\begin{aligned} \theta(x) &= 1 \quad \text{si} \quad x > 0 \\ \theta(x) &= 0 \quad \text{si} \quad x < 0 \end{aligned} \tag{43}$$

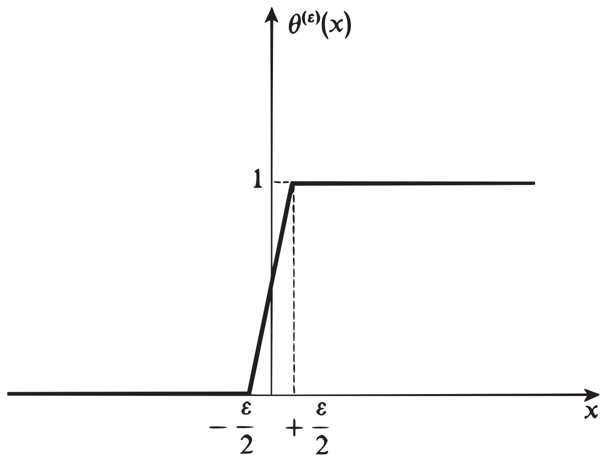


Figure 4 – *Primitive $\theta^{(\varepsilon)}(x)$ de la fonction $\delta^{(\varepsilon)}(x)$ représentée sur la Figure 1. Quand $\varepsilon \longrightarrow 0$, $\theta^{(\varepsilon)}(x)$ tend vers la fonction saut de Heaviside $\theta(x)$.*

$\delta^{(\varepsilon)}(x)$ est la dérivée de $\theta^{(\varepsilon)}(x)$. En passant à la limite $\varepsilon \longrightarrow 0$, on en déduit que $\delta(x)$ est la dérivée de $\theta(x)$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\theta(x) = \delta(x) \tag{44}$$

Considérons alors une fonction $g(x)$ présentant en $x = 0$ une discontinuité σ_0 :

$$\operatorname*{Lim}_{x\to 0_+} g(x) - \operatorname*{Lim}_{x\to 0_-} g(x) = \sigma_0 \tag{45}$$

On peut écrire une telle fonction sous la forme : $g(x) = g_1(x)\theta(x) + g_2(x)\theta(-x)$ où $g_1(x)$ et $g_2(x)$ sont des fonctions continues vérifiant $g_1(0) - g_2(0) = \sigma_0$; si l'on dérive cette expression en tenant compte de (44), on obtient :

$$\begin{aligned} g'(x) &= g_1'(x)\theta(x) + g_2'(x)\theta(-x) + g_1(x)\delta(x) - g_2(x)\delta(-x) \\ &= g_1'(x)\theta(x) + g_2'(x)\theta(-x) + \sigma_0\delta(x) \end{aligned} \tag{46}$$

d'après les propriétés (19) et (27) de δ. Pour une fonction discontinue, à la dérivée ordinaire [deux premiers termes de la formule (46)] s'ajoute donc un terme proportionnel à la fonction δ, le coefficient de proportionnalité étant le saut de la fonction à sa discontinuité [2].

2. Bien entendu, si la fonction est discontinue en $x = x_0$, le terme supplémentaire est de la forme : $[g_1(x_0) - g_2(x_0)]\delta(x - x_0)$.

Remarque:
La transformée de Fourier de la fonction-saut $\theta(k)$ peut être calculée simplement à partir de la formule (12). On trouve :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \theta(k)\, \mathrm{e}^{ikx}\, \mathrm{d}k = \operatorname*{Lim}_{\varepsilon \to 0_+} \int_0^{\infty} \mathrm{d}k\, \mathrm{e}^{ik(x+i\varepsilon)} = \operatorname*{Lim}_{\varepsilon \to 0_+} \frac{i}{x+i\varepsilon} = i\mathcal{P}\frac{1}{x} + \pi\delta(x) \tag{47}$$

3-b. Dérivées de δ

Par analogie avec la formule d'intégration par parties, on définit la dérivée $\delta'(x)$ de la fonction δ par l'égalité[3] :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\ \delta'(x)\ f(x) = -\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\ \delta(x)\ f'(x) = -f'(0) \tag{48}$$

On déduit immédiatement de cette définition les relations :

$$\delta'(-x) = -\delta'(x) \tag{49}$$

et :

$$x\ \delta'(x) = -\delta(x) \tag{50}$$

Réciproquement, on peut montrer que la solution générale de l'équation :

$$x\ u(x) = \delta(x) \tag{51}$$

s'écrit :

$$u(x) = -\delta'(x) + c\ \delta(x) \tag{52}$$

le deuxième terme provenant de l'équation sans second membre [*cf.* formules (25) et (26)].

La formule (34) permet d'écrire $\delta'(x)$ sous la forme :

$$\delta'(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \left(\frac{ip}{\hbar}\right) \mathrm{e}^{ipx/\hbar} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} k\, \mathrm{d}k\, \mathrm{e}^{ikx} \tag{53}$$

On peut définir de la même manière la dérivée $\delta^{(n)}(x)$ d'ordre n :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, \delta^{(n)}(x)\, f(x) = (-1)^n\, f^{(n)}(0) \tag{54}$$

Les relations (49) et (50) se généralisent alors sous la forme :

$$\delta^{(n)}(-x) = (-1)^n\, \delta^{(n)}(x) \tag{55}$$

et :

$$x\ \delta^{(n)}(x) = -n\, \delta^{(n-1)}(x) \tag{56}$$

3. $\delta'(x)$ peut être considérée comme la limite, quand $\varepsilon \longrightarrow 0$, de la dérivée de l'une des fonctions données au § 1-b.

4. La “fonction” δ dans l'espace à trois dimensions

La fonction δ dans l'espace à trois dimensions, que nous noterons simplement $\delta(\mathbf{r})$, est définie par une relation analogue à (4) :

$$\int \mathrm{d}^3r\, \delta(\mathbf{r})\, f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{0}) \tag{57}$$

et plus généralement :

$$\int \mathrm{d}^3r\, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\, f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}_0) \tag{58}$$

On peut décomposer $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ en un produit de trois fonctions à une dimension :

$$\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \delta(x-x_0)\;\delta(y-y_0)\;\delta(z-z_0) \tag{59}$$

ou, si l'on utilise les coordonnées polaires :

$$\begin{aligned}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) &= \frac{1}{r^2\sin\theta}\;\delta(r-r_0)\;\delta(\theta-\theta_0)\;\delta(\varphi-\varphi_0)\\ &= \frac{1}{r^2}\;\delta(r-r_0)\;\delta(\cos\theta-\cos\theta_0)\;\delta(\varphi-\varphi_0)\end{aligned} \tag{60}$$

Les propriétés énoncées ci-dessus pour $\delta(x)$ se généralisent aisément à $\delta(\mathbf{r})$. Signalons de plus la relation importante :

$$\Delta\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\,\delta(\mathbf{r}) \tag{61}$$

où Δ est l'opérateur laplacien.

La relation (61) se comprend facilement si l'on note que, en électrostatique, une charge électrique ponctuelle q placée à l'origine peut être décrite par une densité volumique $\rho(\mathbf{r})$ égale à :

$$\rho(\mathbf{r}) = q\,\delta(\mathbf{r}) \tag{62}$$

On sait en effet que le potentiel électrostatique produit par cette charge a pour expression :

$$U(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \tag{63}$$

La relation (61) est alors simplement l'équation de Poisson dans ce cas particulier :

$$\Delta U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho(\mathbf{r}) \tag{64}$$

Pour démontrer (61) de façon rigoureuse, il faut faire appel à la théorie mathématique des distributions. Nous nous contenterons ici d'une “démonstration” élémentaire.

Remarquons tout d'abord que le laplacien de $1/r$ est partout nul, sauf peut-être à l'origine par suite des singularités qui s'y produisent. En effet :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)\frac{1}{r} = 0 \quad \text{pour} \quad r \neq 0 \tag{65}$$

Soit alors $g_\varepsilon(\mathbf{r})$ une fonction égale à $1/r$ lorsque $\mathbf{r}$ est extérieur à la sphère S_ε de centre O et de rayon ε, et prenant dans cette sphère des valeurs (de l'ordre de $1/\varepsilon$) telles que $g_\varepsilon(\mathbf{r})$ soit suffisamment régulière (continue, dérivable, etc.) ; soit d'autre part $f(\mathbf{r})$ une fonction quelconque de $\mathbf{r}$, elle aussi régulière en tout point de l'espace. Calculons alors la limite de l'intégrale :

$$I(\varepsilon) = \int \mathrm{d}^3 r\, f(\mathbf{r})\, \Delta g_\varepsilon(\mathbf{r}) \tag{66}$$

lorsque $\varepsilon \to 0$. D'après (65), cette intégrale ne peut recevoir de contribution que de la sphère S_ε, et :

$$I(\varepsilon) = \int_{r \leq \varepsilon} \mathrm{d}^3 r\, f(\mathbf{r})\, \Delta g_\varepsilon(\mathbf{r}) \tag{67}$$

Choisissons ε suffisamment petit pour que les variations de $f(\mathbf{r})$ dans S_ε soient négligeables ; alors :

$$I(\varepsilon) \simeq f(\mathbf{0}) \int_{r \leq \varepsilon} \mathrm{d}^3 r\, \Delta g_\varepsilon(\mathbf{r}) \tag{68}$$

Transformons l'intégrale ainsi obtenue en intégrale sur la surface $\mathscr{S}_\varepsilon$ de S_ε :

$$I(\varepsilon) \simeq f(\mathbf{0}) \int_{\mathscr{S}_\varepsilon} \boldsymbol{\nabla} g_\varepsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathrm{d}\mathbf{n} \tag{69}$$

Or, $g_\varepsilon(\mathbf{r})$ étant continue sur la surface $\mathscr{S}_\varepsilon$, on obtient facilement :

$$[\boldsymbol{\nabla} g_\varepsilon(\mathbf{r})]_{r=\varepsilon} = \left[-\frac{1}{r^2}\right]_{r=\varepsilon} \mathbf{e}_r = -\frac{1}{\varepsilon^2}\, \mathbf{e}_r \tag{70}$$

(où $\mathbf{e}_r$ est le vecteur unitaire $\mathbf{r}/r$), ce qui donne :

$$\begin{aligned} I(\varepsilon) &\simeq f(\mathbf{0}) \times 4\pi\varepsilon^2 \times \left[-\frac{1}{\varepsilon^2}\right] \\ &\simeq -4\pi f(\mathbf{0}) \end{aligned} \tag{71}$$

c'est-à-dire

$$\operatorname*{Lim}_{\varepsilon \to 0} \int \mathrm{d}^3 r\, \Delta g_\varepsilon(\mathbf{r})\, f(\mathbf{r}) = -4\pi f(\mathbf{0}) \tag{72}$$

D'après la définition (57), ceci n'est autre que la relation (61).

On peut par exemple utiliser (61) pour démontrer une formule utile en théorie des collisions (*cf.* Chap. VIII)

$$(\Delta + k^2) \frac{\mathrm{e}^{\pm ikr}}{r} = -4\pi\, \delta(\mathbf{r}) \tag{73}$$

Il suffit pour cela de considérer $\mathrm{e}^{\pm ikr}/r$ comme un produit :

$$\Delta \left[\frac{\mathrm{e}^{\pm ikr}}{r}\right] = \frac{1}{r}\, \Delta(\mathrm{e}^{\pm ikr}) + \mathrm{e}^{\pm ikr} \Delta \left(\frac{1}{r}\right) + 2\boldsymbol{\nabla} \left(\frac{1}{r}\right) \cdot \boldsymbol{\nabla}(\mathrm{e}^{\pm ikr}) \tag{74}$$

Or :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\nabla}(\mathrm{e}^{\pm ikr}) &= \pm ik\, \mathrm{e}^{\pm ikr} \frac{\mathbf{r}}{r} \\ \Delta(\mathrm{e}^{\pm ikr}) &= -k^2 \mathrm{e}^{\pm ikr} \pm \frac{2ik}{r} \mathrm{e}^{\pm ikr} \end{aligned} \tag{75}$$

On trouve donc finalement :

$$\begin{aligned}(\Delta + k^2)\frac{\mathrm{e}^{\pm ikr}}{r} &= \left[-\frac{k^2}{r} \pm \frac{2ik}{r^2} - 4\pi\delta(\mathbf{r}) - \frac{2}{r^2} \times (\pm ik) + \frac{k^2}{r}\right]\mathrm{e}^{\pm ikr} \\ &= -4\pi\,\mathrm{e}^{\pm ikr}\delta(\mathbf{r}) \\ &= -4\pi\,\delta(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{76}$$

d'après la formule (27).

La relation (61) peut d'ailleurs être généralisée : le laplacien de la fonction $Y_l^m(\theta,\varphi)/r^{l+1}$ fait intervenir des dérivées $l$èmes de $\delta(\mathbf{r})$. Considérons par exemple $\cos\theta/r^2$. On sait que le potentiel électrostatique créé en un point éloigné par un dipôle électrique de moment $\mathbf{D}$ dirigé suivant Oz a pour expression $\dfrac{D}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{\cos\theta}{r^2}$. Si q est la valeur absolue de chacune des deux charges constituant le dipôle et a leur distance, le module D du moment dipolaire est le produit qa, et la densité de charge correspondante s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = q\,\delta\left(\mathbf{r} - \frac{a}{2}\mathbf{e}_z\right) - q\,\delta\left(\mathbf{r} + \frac{a}{2}\mathbf{e}_z\right) \tag{77}$$

(où $\mathbf{e}_z$ désigne le vecteur unitaire de l'axe Oz). Si l'on fait tendre a vers zéro en maintenant $D = qa$ fini, cette densité de charge devient :

$$\rho(\mathbf{r}) \underset{a\to 0}{\longrightarrow} D\,\frac{\partial}{\partial z}\,\delta(\mathbf{r}) \tag{78}$$

Donc, à la limite où $a \longrightarrow 0$, l'équation de Poisson (64) donne :

$$\Delta\left(\frac{\cos\theta}{r^2}\right) = -4\pi\frac{\partial}{\partial z}\,\delta(\mathbf{r}) \tag{79}$$

Bien entendu, on pourrait justifier cette formule comme on l'a fait plus haut pour (61), ou la démontrer dans le cadre de la théorie des distributions. Un raisonnement analogue pourrait être appliqué à la fonction $Y_l^m(\theta,\varphi)/r^{l+1}$ qui donne le potentiel créé par un moment multipolaire électrique $\mathcal{Q}_l^m$ situé à l'origine (Complément $\mathrm{E_X}$).

Références et conseils de lecture :

Voir Dirac (1.13), § 15, et par exemple Butkov (10.8), Chap. 6, ou Bass (10.1), vol. I, §§ 21.7 et 21.8 ; section 10 de la bibliographie, en particulier la partie “Transformation de Fourier-Distributions”.

Appendice III

Lagrangien et Hamiltonien en mécanique classique

1 Rappel des lois de Newton 1547
1-a Dynamique d'une particule ponctuelle 1547
1-b Systèmes de particules ponctuelles 1548
1-c Théorèmes fondamentaux 1548
2 Fonction de Lagrange et équations de Lagrange 1550
3 Fonction de Hamilton et équations canoniques 1551
3-a Moments conjugués des coordonnées 1551
3-b Equations canoniques de Hamilton-Jacobi 1552
4 Exemples d'application du formalisme hamiltonien . . 1553
4-a Particule soumise à un potentiel central 1553
4-b Particule chargée plongée dans un champ électromagnétique 1556
5 Principe de moindre action 1559
5-a Représentation géométrique du mouvement d'un système 1559
5-b Enoncé du principe de moindre action 1560
5-c Les équations de Lagrange comme conséquences du principe de moindre action 1561

Nous allons rappeler ici la définition et les principales propriétés des fonctions de Lagrange et de Hamilton en mécanique classique. Cet appendice n'est bien sûr pas un cours de mécanique analytique ; son but est simplement d'indiquer les bases classiques à partir desquelles les règles de quantification (*cf.* Chap. III) peuvent être appliquées à un système physique. En particulier, nous nous intéresserons essentiellement aux systèmes de particules ponctuelles.

1. Rappel des lois de Newton

1-a. Dynamique d'une particule ponctuelle

La mécanique classique non relativiste est basée sur l'hypothèse qu'il existe au moins un repère géométrique, dit *repère galiléen* ou *repère d'inertie,* dans lequel est valable la loi suivante :

Loi fondamentale de la dynamique : une particule ponctuelle a, à chaque instant, une accélération γ proportionnelle à la résultante $\mathbf{F}$ des forces qui s'exercent sur elle :

$$\mathbf{F} = m\gamma \tag{1}$$

La constante m est une propriété intrinsèque de la particule, appelée sa *masse inerte.*

On montre facilement que, s'il existe un repère galiléen, tous les repères animés par rapport à lui d'un mouvement de translation uniforme sont également des repères galiléens. On aboutit ainsi au *principe de relativité galiléenne :* il n'existe pas de repère absolu ; aucune expérience ne permet de privilégier un repère d'inertie par rapport aux autres.

1-b. Systèmes de particules ponctuelles

Si l'on a affaire à un système constitué de n particules ponctuelles, on applique la loi fondamentale à chacune d'elles[1] :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad ; \quad i = 1, 2, ... n \tag{2}$$

Les forces agissant sur les particules peuvent être classées en deux catégories : les *forces intérieures* représentent les interactions entre les particules du système, les *forces extérieures* ont leur origine hors du système lui-même. On postule que les forces intérieures satisfont au *principe d'égalité de l'action et de la réaction :* la force exercée par la particule (i) sur la particule (j) est l'opposée de celle qu'exerce (j) sur (i). Ce principe est vérifié par les forces gravitationnelles (loi de Newton) et les forces électrostatiques, mais pas par les forces magnétiques (dont l'origine est relativiste).

Si toutes les forces dérivent d'un potentiel, les équations du mouvement (2) s'écrivent :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\boldsymbol{\nabla}_i V \tag{3}$$

où $\boldsymbol{\nabla}_i$ désigne le gradient par rapport aux coordonnées $\mathbf{r}_i$, et l'énergie potentielle V est de la forme :

$$V = \sum_{i=1}^{n} V_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tag{4}$$

(le premier terme de cette expression provient des forces extérieures, le second des forces intérieures). *En coordonnées cartésiennes,* le mouvement du système est donc décrit par les $3n$ équations différentielles :

$$\left.\begin{aligned} m_i \ddot{x}_i &= -\frac{\partial V}{\partial x_i} \\ m_i \ddot{y}_i &= -\frac{\partial V}{\partial y_i} \\ m_i \ddot{z}_i &= -\frac{\partial V}{\partial z_i} \end{aligned}\right\} i = 1, 2, ... n \tag{5}$$

1-c. Théorèmes fondamentaux

Rappelons tout d'abord un certain nombre de définitions. Le *centre de masse*, ou *centre de gravité*, d'un système est le point G de coordonnées :

$$\mathbf{r}_G = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} m_i \mathbf{r}_i}{\sum\limits_{i=1}^{n} m_i} \tag{6}$$

1. En mécanique, on utilise généralement une notation simplifiée pour les dérivées par rapport au temps ; par définition : $\dot{u} = \dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}$, $\ddot{u} = \dfrac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}t^2}$, etc.

L'énergie cinétique totale du système vaut :

$$T = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \tag{7}$$

où $\dot{\mathbf{r}}_i$ est la vitesse de la particule (i). Le *moment cinétique* par rapport à l'origine est le vecteur :

$$\mathscr{L} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i \tag{8}$$

On démontre alors aisément les théorèmes suivants :

(i) Le centre de masse d'un système se déplace comme le ferait une particule ponctuelle dont la masse serait la masse totale du système et sur laquelle agirait la résultante de toutes les forces intervenant dans le système :

$$\left[\sum_{i=1}^{n} m_i\right] \ddot{\mathbf{r}}_G = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{F}_i \tag{9}$$

(ii) La dérivée par rapport au temps du moment cinétique pris en un point fixe est égale au moment des forces par rapport à ce point :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \mathscr{L} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i \tag{10}$$

(iii) La variation de l'énergie cinétique entre deux instants t_1 et t_2 est égale au travail fourni par l'ensemble des forces au cours du mouvement entre ces deux instants :

$$T(t_2) - T(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{F}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \mathrm{d}t \tag{11}$$

Si les forces intérieures satisfont au principe d'égalité de l'action et de la réaction, et si elles sont dirigées suivant les droites joignant les particules qui interagissent, leur contribution à la résultante [équation (9)] et au moment par rapport à l'origine [équation (10)] est nulle. Si de plus le système considéré est isolé (c'est-à-dire s'il n'est soumis à aucune force extérieure), le moment cinétique total $\mathscr{L}$ est constant et le centre de masse est animé d'un mouvement rectiligne uniforme, ce qui signifie que la quantité de mouvement totale :

$$\sum_{i=1}^{n} m_i \dot{\mathbf{r}}_i \tag{12}$$

est également une constante du mouvement.

2. Fonction de Lagrange et équations de Lagrange

Considérons un système de n particules dans lequel les forces dérivent d'une énergie potentielle [*cf.* formule (4)], que nous noterons simplement $V(\mathbf{r}_i)$. La *fonction de Lagrange*, généralement appelée *lagrangien*, de ce système est la fonction des $6n$ variables $\{x_i, y_i, z_i; \dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i\ ;\ i = 1, 2, ..., n\}$ donnée par :

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(\mathbf{r}_i, \dot{\mathbf{r}}_i) &= T - V \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - V(\mathbf{r}_i)\end{aligned} \tag{13}$$

On vérifie immédiatement que les équations du mouvement écrites en (5) sont identiques aux *équations de Lagrange :*

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} &= 0 \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{y}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_i} &= 0 \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{z}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z_i} &= 0\end{aligned} \tag{14}$$

Une caractéristique très intéressante des équations de Lagrange est qu'elles gardent la même forme quel que soit le type des coordonnées utilisées (cartésiennes ou non). De plus, elles s'appliquent à des systèmes plus généraux que les ensembles de particules. De nombreux systèmes physiques (par exemple constitués de un ou plusieurs corps solides) peuvent être décrits à un instant donné par un ensemble de N paramètres indépendants $q_i (i = 1, 2, ..., N)$, appelés *coordonnées généralisées :* la connaissance des q_i permet de calculer la position dans l'espace d'un point quelconque du système ; le mouvement de ce système est donc caractérisé par la donnée des N fonctions du temps $q_i(t)$. Les dérivées par rapport au temps $\dot{q}_i(t)$ sont dites *vitesses généralisées.* 'état du système à un instant donné t_0 est donc défini par l'ensemble des $q_i(t_0)$ et $\dot{q}_i(t_0)$. Si les forces agissant sur le système dérivent d'une énergie potentielle $V(q_1, q_2, ..., q_N)$, le lagrangien $\mathcal{L}(q_1, q_2, ..., q_N; \dot{q}_1, \dot{q}_2, ..., \dot{q}_N)$ est encore la différence entre l'énergie cinétique totale T et l'énergie potentielle V. On peut montrer que les équations du mouvement s'écrivent toujours, quelles que soient les coordonnées q_i choisies :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0} \tag{15}$$

où $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ désigne la *dérivée totale* par rapport au temps :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^{N} \ddot{q}_i \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \tag{16}$$

Il n'est d'ailleurs pas vraiment nécessaire que les forces dérivent d'un potentiel pour que l'on puisse définir un lagrangien et utiliser les équations de Lagrange (nous

en verrons un exemple au § 4-b). Dans le cas général, le lagrangien est fonction des coordonnées q_i et des vitesses $\dot{q}_i$, et peut également dépendre explicitement du temps[2] ; nous l'écrirons donc :

$$\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i; t) \tag{17}$$

Les équations de Lagrange sont importantes à plus d'un titre en mécanique classique : d'une part, comme nous venons de l'indiquer, elles ont la même forme quelle que soit la paramétrisation utilisée ; d'autre part, elles sont plus commodes que les équations de Newton dès que le système est d'une certaine complexité ; enfin, elles présentent un intérêt théorique considérable, puisqu'elles sont à la base du formalisme hamiltonien (*cf.* § 3) et qu'on peut les déduire d'un principe variationnel (§ 5). Les deux premiers points sont secondaires en ce qui concerne la mécanique quantique, qui étudie presque exclusivement des systèmes de particules et dont les règles de quantification sont énoncées en coordonnées cartésiennes (*cf.* Chap. III, § B-5) ; mais le dernier est fondamental, car c'est le formalisme hamiltonien qui constitue le point de départ pour la quantification des systèmes physiques.

3. Fonction de Hamilton et équations canoniques

Pour un système physique décrit par N coordonnées généralisées, les équations de Lagrange (15) constituent un système de N équations différentielles couplées du second ordre, à N fonctions inconnues : les $q_i(t)$. Nous allons voir qu'on peut le remplacer par un système de $2N$ équations du premier ordre à $2N$ fonctions inconnues.

3-a. Moments conjugués des coordonnées

On définit le moment conjugué p_i de la coordonnée généralisée q_i par la formule :

$$\boxed{p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}} \tag{18}$$

p_i est aussi appelé *impulsion généralisée.* Dans le cas d'un système de particules où les forces dérivent d'une énergie potentielle, les moments conjugués des variables de position $\mathbf{r}_i(x_1, y_i, z_i)$ sont simplement [formule (13)] les quantités de mouvement :

$$\mathbf{p}_i = m_i\,\dot{\mathbf{r}}_i \tag{19}$$

Nous verrons cependant au § 4-b-γ qu'il n'en est plus ainsi en présence d'un champ magnétique.

2. Le lagrangien n'est pas unique, en ce sens que deux fonctions $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i; t)$ et $\mathcal{L}'(q_i, \dot{q}_i; t)$ peuvent conduire, par l'intermédiaire de (15), aux mêmes équations du mouvement. C'est en particulier le cas si $\mathcal{L}$ et $\mathcal{L}'$ diffèrent par la dérivée totale par rapport au temps d'une fonction $F(q_i; t)$ des q_i et du temps :

$$\mathcal{L}' - \mathcal{L} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} F(q_i, t) \equiv \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial F}{\partial q_i}$$

Au lieu de définir l'état du système à un instant t donné par les N coordonnées $q_i(t)$ et les N vitesses $\dot{q}_i(t)$, nous le caractériserons dorénavant par les $2N$ variables :

$$\{q_i(t),\, p_i(t); i = 1, 2, ..., N\} \tag{20}$$

Ceci revient à supposer qu'à partir de la donnée des $2N$ paramètres $q_i(t)$ et $p_i(t)$, on peut déterminer de manière unique les $\dot{q}_i(t)$.

3-b. Equations canoniques de Hamilton-Jacobi

La *fonction de Hamilton*, ou *hamiltonien*, du système est par définition :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \tag{21}$$

Conformément à la convention (20), on élimine les $\dot{q}_i$ et l'on considère l'hamiltonien comme une fonction des coordonnées et de leurs moments conjugués ; comme $\mathcal{L}$, $\mathcal{H}$ peut éventuellement dépendre explicitement du temps :

$$\mathcal{H}(q_i, p_i; t) \tag{22}$$

La différentielle totale de la fonction $\mathcal{H}$:

$$\mathrm{d}\mathcal{H} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}\,\mathrm{d}p_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}\mathrm{d}t \tag{23}$$

vaut, compte tenu des définitions (21) et (18) :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\mathcal{H} &= \sum_i \left[p_i\,\mathrm{d}\dot{q}_i + \dot{q}_i\,\mathrm{d}p_i\right] - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}\mathrm{d}\dot{q}_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}\mathrm{d}t \\ &= \sum_i \dot{q}_i\,\mathrm{d}p_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{24}$$

En identifiant les expressions (23) et (24), on voit que le passage des variables $\{q_i, \dot{q}_i\}$ aux variables $\{q_i, p_i\}$ entraîne :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \tag{25a}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \dot{q}_i \tag{25b}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \tag{25c}$$

D'autre part, en utilisant (18) et (25a), on peut écrire les équations de Lagrange (15) sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}p_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \tag{26}$$

En regroupant (25b) et (26), on obtient les équations du mouvement :

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}\\ \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}\end{aligned}} \tag{27}$$

qui sont appelées équations canoniques de Hamilton-Jacobi. Comme nous l'avions annoncé, (27) est un système de $2N$ équations différentielles du premier ordre à $2N$ fonctions inconnues, les $q_i(t)$ et $p_i(t)$.

Pour un système de n particules dont l'énergie potentielle est $V(\mathbf{r}_i)$, on a d'après (13) :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{i=1}^{n} \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i - \mathcal{L}\\ &= \sum_{i=1}^{n} \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + V(\mathbf{r}_i)\end{aligned} \tag{28}$$

Pour exprimer l'hamiltonien en fonction des variables $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{p}_i$, on utilise (19), ce qui donne finalement :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i) \tag{29}$$

On note que l'hamiltonien est alors constamment égal à *l'énergie totale* du système. Les équations canoniques :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}\\ \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} &= -\boldsymbol{\nabla}_i V\end{aligned} \tag{30}$$

sont équivalentes aux équations de Newton (3).

4. Exemples d'application du formalisme hamiltonien

4-a. Particule soumise à un potentiel central

Considérons un système constitué d'une particule unique de masse m dont l'énergie potentielle $V(r)$ ne dépend que de sa distance à l'origine des axes. En coordonnées polaires (r, θ, φ) les composantes de la vitesse de la particule sur les axes locaux (Fig. 1) sont :

$$\begin{aligned}v_r &= \dot{r}\\ v_\theta &= r\,\dot{\theta}\\ v_\varphi &= r\sin\theta\;\dot{\varphi}\end{aligned} \tag{31}$$

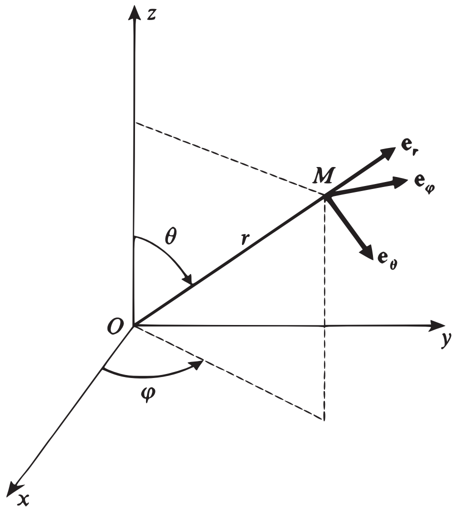


FIGURE *1* – *Vecteurs unitaires* $\mathbf{e_r}$, $\mathbf{e}_\theta$, $\mathbf{e}_\varphi$, *des axes locaux associés au point* M, *ce dernier étant repéré par ses coordonnées sphériques* r, θ, φ.

de sorte que le lagrangien (13) s'écrit :

$$\mathcal{L}(r,\theta,\varphi;\dot{r},\dot{\theta},\dot{\varphi}) = \frac{1}{2}m\left[\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\ \dot{\varphi}^2\right] - V(r) \tag{32}$$

On peut alors calculer les moments conjugués des trois variables r,θ,φ :

$$p_r = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{r}} = m\dot{r} \tag{33a}$$

$$p_\theta = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\theta}} = mr^2\ \dot{\theta} \tag{33b}$$

$$p_\varphi = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\varphi}} = mr^2\ \sin^2\theta\ \dot{\varphi} \tag{33c}$$

Pour obtenir l'hamiltonien de la particule, il suffit d'utiliser la définition générale (21), ce qui revient à ajouter à $V(r)$ l'énergie cinétique exprimée en fonction de r,θ,φ et p_r,p_θ,p_φ ; on trouve facilement :

$$\mathcal{H}(r,\theta,\varphi;p_r,p_\theta,p_\varphi) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) + V(r) \tag{34}$$

Le système d'équations canoniques [formules (27)] s'écrit ici :

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_r} = \frac{p_r}{m} \tag{35a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{mr^2} \tag{35b}$$

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\varphi} = \frac{p_\varphi}{mr^2 \sin^2\theta} \tag{35c}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_r}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r} = \frac{1}{mr^3}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) - \frac{\partial V}{\partial r} \tag{35d}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_\theta}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta} = \frac{p_\varphi^2 \cos\theta}{mr^2 \sin^3\theta} \tag{35e}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_\varphi}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varphi} = 0 \tag{35f}$$

Les trois premières de ces équations coïncident simplement avec les relations (33) ; les trois dernières sont véritablement les équations du mouvement.

Considérons maintenant le moment cinétique de la particule par rapport à l'origine :

$$\boldsymbol{\mathscr{L}} = \mathbf{r} \times m\,\mathbf{v} \tag{36}$$

Ses composantes locales se calculent aisément à partir de (31) :

$$\begin{aligned} \mathscr{L}_r &= 0 \\ \mathscr{L}_\theta &= -mr\ v_\varphi = -mr^2 \sin\theta\ \dot{\varphi} = -\frac{p_\varphi}{\sin\theta} \\ \mathscr{L}_\varphi &= mr\ v_\theta = mr^2\ \dot{\theta} = p_\theta \end{aligned} \tag{37}$$

de sorte que :

$$\boldsymbol{\mathscr{L}}^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \tag{38}$$

On sait d'après le théorème du moment cinétique [formule (10)] que $\boldsymbol{\mathscr{L}}$ est ici un vecteur constant au cours du temps, puisque la force dérivant du potentiel $V(r)$ est centrale, c'est-à-dire colinéaire [3] à chaque instant au vecteur $\mathbf{r}$.

En comparant (34) et (38), on s'aperçoit que l'hamiltonien $\mathcal{H}$ ne dépend des variables angulaires et de leurs moments conjugués que par l'intermédiaire de $\boldsymbol{\mathscr{L}}^2$:

$$\mathcal{H}(r,\theta,\varphi;p_r,p_\theta,p_\varphi) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2}\,\boldsymbol{\mathscr{L}}^2\,(\theta,p_\theta,p_\varphi) + V(r) \tag{39}$$

Supposons alors que le moment cinétique initial de la particule soit $\boldsymbol{\mathscr{L}}_0$. Le moment cinétique restant constant, l'hamiltonien (39) et l'équation du mouvement (35d)

3. Ce point peut être retrouvé à partir de (35e) et (35f) en calculant les dérivées par rapport au temps des composantes de $\boldsymbol{\mathscr{L}}$ sur les axes fixes Ox, Oy, Oz.

sont les mêmes que si l'on avait affaire à une particule de masse m, évoluant à une dimension dans le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\mathscr{L}_0^2}{2mr^2} \tag{40}$$

4-b. Particule chargée plongée dans un champ électromagnétique

Considérons maintenant une particule de masse m et de charge q soumise à l'action d'un champ électromagnétique caractérisé par les vecteurs champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$.

α. *Description du champ électromagnétique. Jauges*

$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ satisfont aux équations de Maxwell :

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \tag{41a}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{41b}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{41c}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{B} = \mu_0 \, \mathbf{j} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \tag{41d}$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ sont la densité volumique de charge et la densité de courant qui produisent le champ électromagnétique. On peut décrire les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ par un potentiel scalaire $U(\mathbf{r}, t)$ et un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. En effet, l'équation (41c) implique qu'il existe un champ de vecteurs $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ tel que :

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \tag{42}$$

(41b) s'écrit alors :

$$\boldsymbol{\nabla} \times \left[\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] = \mathbf{0} \tag{43}$$

Il existe par conséquent une fonction scalaire $U(\mathbf{r}, t)$ telle que :

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r}, t) \tag{44}$$

L'ensemble des deux potentiels $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ et $U(\mathbf{r}, t)$ constitue ce que l'on appelle une *jauge* décrivant le champ électromagnétique. Les champs électrique et magnétique se calculent à partir de la jauge $\{\mathbf{A}, U\}$ par les formules :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \tag{45a}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \tag{45b}$$

Un champ électromagnétique déterminé, c'est-à-dire un couple de deux champs $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, peut être décrit par une infinité de jauges, dites pour cette raison

équivalentes. Si l'on connaît une jauge $\{\mathbf{A}, U\}$ donnant les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$, toutes les jauges équivalentes $\{\mathbf{A}', U'\}$ s'en déduisent par les *formules de changement de jauge* :

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}, t) \tag{46a}$$

$$U'(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r}, t) \tag{46b}$$

où $\chi(\mathbf{r}, t)$ est une fonction scalaire quelconque.

Il est tout d'abord facile de vérifier à partir des relations (46) que :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ -\boldsymbol{\nabla} U'(\mathbf{r}, t) - \dfrac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r}, t) - \dfrac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \end{cases} \tag{47}$$

Toute jauge $\{\mathbf{A}', U'\}$ satisfaisant (46) donne donc les mêmes champs électrique et magnétique que $\{\mathbf{A}, U\}$.

Réciproquement, si deux jauges $\{\mathbf{A}, U\}$ et $\{\mathbf{A}', U'\}$ sont équivalentes, il existe forcément une fonction $\chi(\mathbf{r}, t)$ permettant de les relier par les formules (46). En effet, comme par hypothèse :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \tag{48}$$

on a :

$$\boldsymbol{\nabla} \times (\mathbf{A}' - \mathbf{A}) = \mathbf{0} \tag{49}$$

Ceci implique que $\mathbf{A}' - \mathbf{A}$ est le gradient d'une fonction scalaire :

$$\mathbf{A}' - \mathbf{A} = \boldsymbol{\nabla}\chi(\mathbf{r}, t) \tag{50}$$

$\chi(\mathbf{r}, t)$ n'est pour le moment déterminée qu'à une fonction quelconque $f(t)$ de t près. D'autre part, le fait que les deux jauges soient équivalentes entraîne :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\nabla} U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\nabla} U'(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \tag{51}$$

c'est-à-dire :

$$\boldsymbol{\nabla}(U' - U) + \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{A}' - \mathbf{A}) = \mathbf{0} \tag{52}$$

D'après (50), on aura donc nécessairement :

$$\boldsymbol{\nabla}(U' - U) = -\boldsymbol{\nabla}\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r}, t) \tag{53}$$

Les fonctions $U' - U$ et $-\dfrac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r}, t)$ ne peuvent par suite différer que par une fonction de t ; on peut alors choisir $f(t)$ pour les rendre égales :

$$U' - U = -\frac{\partial}{\partial t}\chi(\mathbf{r}, t) \tag{54}$$

ce qui achève de déterminer la fonction $\chi(\mathbf{r}, t)$ (à une constante additive près). Deux jauges équivalentes vérifient donc nécessairement des relations de la forme (46).

β. Equations du mouvement et fonction de Lagrange

Dans le champ électromagnétique, la particule chargée est soumise à la *force de Lorentz :*

$$\mathbf{F} = q\left[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}\right] \tag{55}$$

($\mathbf{v}$ étant la vitesse de la particule à l'instant considéré). La loi de Newton donne donc les équations du mouvement sous la forme :

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)\right] \tag{56}$$

La projection sur Ox de cette équation donne, grâce à (45) :

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= q\left[E_x + \dot{y}B_z - \dot{z}B_y\right] \\ &= q\left[-\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) - \dot{z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right] \end{aligned} \tag{57}$$

On montre facilement que ces équations peuvent être déduites, par les formules (15), de la fonction de Lagrange :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = \frac{1}{2}m\ \dot{\mathbf{r}}^2 + q\ \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - qU(\mathbf{r}, t) \tag{58}$$

Donc, bien que la force de Lorentz ne dérive pas d'une énergie potentielle, le problème étudié admet un lagrangien.

Vérifions que les équations de Lagrange (15) redonnent bien les équations du mouvement (56) à partir du lagrangien (58). Pour cela, nous calculons tout d'abord :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} &= m\dot{x} + qA_x(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} &= q\dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - q\frac{\partial}{\partial x}U(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \tag{59}$$

L'équation de Lagrange relative à la coordonnée x s'écrit donc :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[m\dot{x} + qA_x(\mathbf{r}, t)\right] - q\dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + q\frac{\partial}{\partial x}U(\mathbf{r}, t) = 0 \tag{60}$$

Il suffit alors d'expliciter cette équation [en tenant compte de la formule (16)] pour retrouver (57) :

$$m\ddot{x} + q\left[\frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z}\frac{\partial A_x}{\partial z}\right] - q\left[\dot{x}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y}\frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z}\frac{\partial A_z}{\partial x}\right] + q\frac{\partial U}{\partial x} = 0 \tag{61}$$

soit :

$$m\ddot{x} = q\left[-\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) - \dot{z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right] \tag{62}$$

γ. *Impulsion. Fonction de Hamilton*

Le lagrangien (58) permet de calculer les moments conjugués des coordonnées cartésiennes x, y, z de la particule ; par exemple :

$$p_x = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + qA_x(\mathbf{r}, t) \tag{63}$$

L'impulsion de la particule, qui est par définition le vecteur dont les trois composantes sont (p_x, p_y, p_z), *ne coïncide plus*, comme c'était le cas en (19), *avec la quantité de mouvement* $m\,\dot{\mathbf{r}}$:

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \tag{64}$$

Ecrivons enfin la fonction de Hamilton :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) &= \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \mathcal{L} \\ &= \mathbf{p} \cdot \frac{1}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) - \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 - \frac{q}{m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A} + qU\end{aligned} \tag{65}$$

c'est-à-dire :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = \frac{1}{2m}\left[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right]^2 + qU(\mathbf{r}, t) \tag{66}$$

Remarque:

Le formalisme hamiltonien utilise donc les potentiels $\mathbf{A}$ et U, et non pas directement les champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$; il en résulte que la description du mouvement de la particule dépend de la jauge choisie. On conçoit cependant que, comme la force de Lorentz s'exprime à partir des champs, les prédictions concernant le comportement physique de la particule doivent être les mêmes pour deux jauges équivalentes : on dit que les conséquences physiques du formalisme hamiltonien sont *invariantes de jauge.* La notion d'invariance de jauge est analysée en détail dans le Complément H_{III}.

5. Principe de moindre action

La mécanique classique peut être basée sur un principe variationnel, le principe de moindre action. Outre son importance théorique, la notion d'action sert de point de départ dans la *formulation lagrangienne de la mécanique quantique (cf.* Complément J_{III}). C'est pourquoi nous allons maintenant exposer succinctement le principe de moindre action et montrer comment il conduit aux équations de Lagrange.

5-a. Représentation géométrique du mouvement d'un système

Considérons tout d'abord une particule assujettie à se déplacer suivant l'axe Ox. On peut représenter son mouvement en traçant, dans le plan (x, t), la courbe définie par la loi horaire du mouvement qui donne $x(t)$.

De façon plus générale, supposons que l'on étudie un système matériel décrit par N coordonnées généralisées q_i (s'il s'agit d'un système de n particules évoluant dans l'espace

à trois dimensions, $N = 3n$). Il est commode d'interpréter les q_i comme les coordonnées d'un point Q dans un espace euclidien R_N à N dimensions ; il y a alors correspondance biunivoque entre les positions du système et les points de R_N. A un mouvement du système est associé un mouvement du point Q dans R_N : ce dernier mouvement est caractérisé par la fonction vectorielle à N dimensions $Q(t)$ dont les composantes sont les $q_i(t)$. Comme dans le cas simple d'une seule particule se déplaçant à une dimension, on peut représenter le mouvement du point Q, c'est-à-dire celui du système, par le graphe de $Q(t)$, qui est une courbe dans un espace-temps à $(N+1)$ dimensions (l'axe des temps étant rajouté aux N dimensions de R_N). Cette courbe permet de caractériser le mouvement considéré.

5-b. Enoncé du principe de moindre action

On peut fixer les $q_i(t)$ de façon arbitraire, ce qui donne au point Q et au système un mouvement quelconque. Mais leur évolution réelle est définie par les conditions initiales et les équations du mouvement. Supposons que l'on sache que, au cours du mouvement réel, Q se trouve en Q_1 à l'instant t_1 et en Q_2 à un instant ultérieur t_2, comme le schématise la Figure 2 :

$$Q(t_1) = Q_1$$

$$Q(t_2) = Q_2 \tag{67}$$

Il existe a priori une infinité de mouvements possibles qui satisfont aux conditions (67) : ils sont représentés par toutes les courbes[4], ou *chemins d'espace-temps,* qui joignent les points (Q_1, t_1) et (Q_2, t_2) (*cf.* Fig. 2).

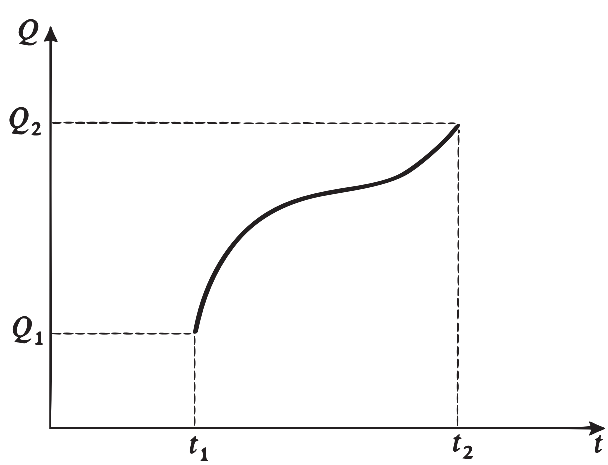


FIGURE 2 – *Chemin d'espace-temps associé à un mouvement donné du système matériel : on porte en abscisses le temps t, en "ordonnées" Q (qui symbolise l'ensemble des coordonnées généralisées q_i).*

Considérons un tel chemin d'espace-temps Γ, caractérisé par la fonction vectorielle

4. On exclut bien entendu les courbes qui "reviendraient en arrière", c'est-à-dire qui donneraient deux positions distinctes de Q pour le même instant t.

$Q(t)$ vérifiant (67). Si :

$$\mathcal{L}(q_1, q_2, \ldots, q_N; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_N; t) \equiv \mathcal{L}(Q, \dot{Q}; t) \tag{68}$$

est le lagrangien du système étudié, *l'action* S_Γ correspondant au chemin Γ est par définition :

$$S_\Gamma = \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t\, \mathcal{L}\left[Q_\Gamma(t), \dot{Q}_\Gamma(t); t\right] \tag{69}$$

[la fonction à intégrer ne dépend que de t ; elle est obtenue en remplaçant, dans le lagrangien (68), les q_i et $\dot{q}_i$ par l'expression en fonction du temps des coordonnées de $Q_\Gamma(t)$ et $\dot{Q}_\Gamma(t)$].

Le *principe de moindre action* s'énonce alors de la façon suivante : parmi tous les chemins d'espace-temps joignant (Q_1, t_1) à (Q_2, t_2), celui qui est effectivement suivi (c'est-à- dire celui qui caractérise le mouvement réel du système) est celui dont l'action est minimale. Autrement dit, lorsqu'on passe du chemin effectivement suivi à un chemin infiniment voisin, l'action ne varie pas au premier ordre. On notera l'analogie avec d'autres principes variationnels, tels que le principe de Fermat en optique.

5-c. Les équations de Lagrange comme conséquences du principe de moindre action

Nous allons montrer pour terminer comment les équations de Lagrange peuvent être déduites du principe de moindre action.

Supposons que le mouvement réel du système étudié soit caractérisé par les N fonctions du temps $q_i(t)$, c'est-à-dire par le chemin d'espace-temps Γ joignant les points (Q_1, t_1) et (Q_2, t_2). Considérons alors un chemin infiniment voisin Γ' (Fig. 3) pour lequel les coordonnées généralisées valent :

$$q_i'(t) = q_i(t) + \delta q_i(t) \tag{70}$$

où les $\delta q_i(t)$ sont infiniment petits et vérifient les conditions (67), c'est-à-dire :

$$\delta q_i(t_1) = \delta q_i(t_2) = 0 \tag{71}$$

Les vitesses généralisées $\dot{q}_i'(t)$ correspondant à Γ' s'obtiennent en dérivant les égalités (70) :

$$\dot{q}_i'(t) = \dot{q}_i(t) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta q_i(t) \tag{72}$$

de sorte que leurs accroissements $\delta\dot{q}_i(t)$ sont simplement :

$$\delta\dot{q}_i(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta q_i(t) \tag{73}$$

Calculons la variation de l'action lorsqu'on passe du chemin Γ au chemin Γ' :

$$\begin{aligned}
\delta S &= \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t\, \delta\mathcal{L} \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \left[\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}\delta q_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}\delta \dot{q}_i\right] \\
&= \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \left[\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}\delta q_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta q_i\right]
\end{aligned} \tag{74}$$

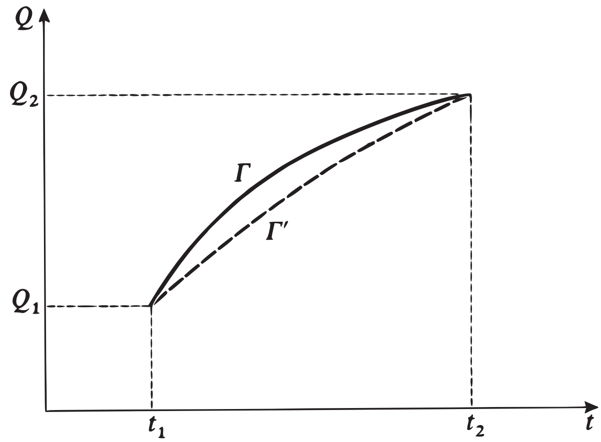


FIGURE *3 – Deux chemins d'espace-temps passant par les points* (Q_1, t_1) *et* (Q_2, t_2) *: en traits pleins, le chemin associé au mouvement réel du système ; en traits tiretés, un autre chemin, infiniment voisin.*

d'après (73). Si l'on intègre le deuxième terme par parties, on obtient :

$$\delta S = \left[\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \sum_i \delta q_i \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right]$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \sum_i \delta q_i \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right] \tag{75}$$

car le terme tout intégré est nul à cause des conditions (71).

Si Γ est le chemin d'espace-temps effectivement suivi au cours du mouvement réel du système, l'accroissement δS de l'action est nul d'après le principe de moindre action. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, ..., N \tag{76}$$

Il est en effet évident que cette condition est suffisante ; elle est également nécessaire car, s'il existait un intervalle de temps pendant lequel l'expression (76) soit non nulle pour une valeur donnée k de l'indice i, on pourrait choisir les $\delta q_i(t)$ de manière que l'accroissement δS correspondant soit différent de zéro (il suffirait par exemple de faire en sorte que le produit $\delta q_k \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right]$ soit constamment positif ou nul). Par conséquent, le principe de moindre action est équivalent aux équations de Lagrange.

Références et conseils de lecture :

Voir section (6) de la bibliographie, en particulier Marion (6.4), Goldstein (6.6), Landau et Lifshitz (6.7).

Pour une présentation simple de l'utilisation de principes variationnels en physique, voir Feynman II (7.2), Chap. 19.

Pour le formalisme lagrangien appliqué à un champ classique, voir Bogoliubov et Chirkov (2.15), Chap. I.

BIBLIOGRAPHIE

1. MÉCANIQUE QUANTIQUE : RÉFÉRENCES GÉNÉRALES

A - OUVRAGES D'INTRODUCTION

Physique quantique

(1.1) E. H. WICHMANN, *Berkeley Physics Course, Vol. 4 : Quantum Physics*, McGraw-Hill, New York (1971).

Trad. française : *Berkeley : cours de Physique, Vol. 4 : Physique Quantique*, A. Colin, Paris (1974).

(1.2) R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON and M. SANDS, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. III : Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1965).

Trad. française : *Les Cours de Physique de Feynman, Vol. III : Mécanique Quantique*, Bilingua Addison-Wesley, London (1970).

(1.3) R. EISBERG and R. RESNICK, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particules*, Wiley, New York (1974).

(1.4) M. ALONSO and E. J. FINN, *Fundamental University Physics, Vol. III : Quantum and Statistical Physics*, Addison Wesley, Reading, Mass. (1968).

(1.5) U. FANO and L. FANO, *Basic Physics of Atoms and Molecules*, Wiley, New York (1959).

(1.6) J. C. SLATER, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York (1968).

Mécanique quantique

(1.7) S. BOROWITZ, *Fundamentals of Quantum Mechanics*, Benjamin, New York (1967).

(1.8) S. I. TOMONAGA, *Quantum Mechanics, Vol. I : Old Quantum Theory*, North Holland, Amsterdam (1962).

(1.9) L. PAULING and E. B. WILSON JR., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1935).

(1.10) Y. AYANT et E. BELORIZKY, *Cours de Mécanique Quantique*, Dunod, Paris (1969).

(1.11) P. T. MATTHEWS, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1963).

Trad. française : *Introduction à la Mécanique Quantique*, Dunod, Paris (1970).

(1.12) J. AVERY, *The Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons*, McGraw-Hill, London (1972).

B - OUVRAGES ALLANT JUSQU'À UN NIVEAU PLUS AVANCÉ

(1.13) P. A. M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1958).

(1.14) R. H. DICKE and J. P. WITTKE, *Introduction to Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1966).

(1.15) D. I. BLOKHINTSEV, *Quantum Mechanics*, D. Reidel, Dordrecht (1964).

(1.16) E. MERZBACIIER, *Quantum Mechanics,* Wiley, New York (1970).

(1.17) A. MESSIAH, *Mécanique Quantique*, Vols 1 et 2, Dunod, Paris (1964). Traduction anglaise : *Quantum Mechanics,* North Holland, Amsterdam (1962).

(1.18) L. I. SCHIFF, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1968).

(1.19) L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, *Quantum Mechanics, Nonrelativistic Theory,* Pergamon Press, Oxford (1965) ; *Mécanique Quantique, Théorie non Relativiste*, 2e éd., Ed. Mir, Moscou (1965).

(1.20) A. S. DAVYDOV, *Quantum Mechanics*, Translated, edited and with additions by D. Ter HAAR, Pergamon Press, Oxford (1965).

(1.21) H. A. BETHE and R. W. JACKIW, *Intermediate Quantum Mechanics*, Benjamin, New York (1968).

(1.22) H. A. KRAMERS, *Quantum Mechanics*, North Holland, Amsterdam (1958).

C - PROBLÈMES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

(1.23) *Selected Problems in Quantum Mechanics*, Collected and edited by D. Ter HAAR, Infosearch, London (1964).

(1.24) S. FLÜGGE, *Practical Quantum Mechanics*, I and II, Springer-Verlag, Berlin (1971).

D - ARTICLES

(1.25) E. SCHRÖDINGER, "What is Matter ?", *Scientific American* **189**, 52 (Sept. 1953).

(1.26) G. GAMOW, "The Principle of Uncertainty", *Scientific American* **198**, 51 (Jan. 1958).

(1.27) G. GAMOW, "The Exclusion Principle", *Scientific American* **201**, 74 (July 1959).

(1.28) M. BORN and W. BIEM, "Dualism in Quantum Theory", *Physics Today* **21**, p. 51 (Aug. 1968).

(1.29) W. E. LAMB JR., "An Operational Interpretation of Nonrelativistic Quantum Mechanics", *Physics Today* **22**, 23 (April 1969).

(1.30) M. O. SCULLY and M. SARGENT III, "The Concept of the Photon", *Physics Today* **25**, 38 (March 1972).

(1.31) A. EINSTEIN, “Zur Quantentheorie der Strahlung”, *Physik. Z.* **18,** 121 (1917).

(1.32) A. GOLDBERG, H. M.. SCHEY and J. L. SCHWARTZ, “Computer-Generated Motion Pictures of One-Dimensional Quantum-Mechanical Transmission and Reflection Phenomena”, *Am. J. Phys.*, **35**, 177 (1967).

(1.33) R. P. FEYNMAN, F. L. VERNON JR. and R. W. HELLWARTH, “Geometrical Representation of the Schrödinger Equation for Solving Maser Problems”, *J. Appl. Phys.* **28**, 49 (1957).

(1.34) A. A. VUYLSTEKE, “Maser States in Ammonia-Inversion”, *Am. J. Phys.* **27**, 554 (1959).

2. MÉCANIQUE QUANTIQUE : RÉFÉRENCES PLUS SPÉCIALISÉES

A - COLLISIONS

(2.1) T. Y. WU and T. OHMURA, *Quantum Theory of Scattering*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1962).

(2.2) R. G. NEWTON, *Scattering Theory of Waves and Particles*, McGraw-Hill, New York (1966).

(2.3) P. ROMAN, *Advanced Quantum Theory*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1965).

(2.4) M. L. GOLDBERGER and K. M. WATSON, *Collision Theory*, Wiley, New York (1964).

(2.5) N. F. MOTT and H. S. W. MASSEY, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford University Press (1965).

B - MÉCANIQUE QUANTIQUE RELATIVISTE

(2.6) J. D. BJORKEN and S. D. DRELL, *Relativistic Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1964).

(2.7) J. J. SAKURAI, *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1967).

(2.8) V. B. BERESTETSKII, E. M. LIFSHITZ and L. P. PITAEVSKII, *Relativistic Quantum Theory*, Pergamon Press, Oxford (1971) ; *Théorie Quantique Relativiste*, Ed. Mir, Moscou (1972).

C - THÉORIE DES CHAMPS. ÉLECTRODYNAMIQUE QUANTIQUE

(2.9) F. MANDL, *Introduction to Quantum Field Theory*, Wiley Interscience, New York (1959).

(2.10) J. D. BJORKEN and S. D. DRELL, *Relativistic Quantum Fields*, McGraw-Hill, New York (1965).

(2.11) E. A. POWER, *Introductory Quantum Electrodynamics,* Longmans, London (1964).

(2.12) R. P. FEYNMAN, *Quantum Electrodynamics*, Benjamin, New York (1961).

(2.13) W. HEITLER, *The Quantum Theory of Radiation*, Clarendon Press, Oxford (1954).

(2.14) A. I. AKHIEZER and V. B. BERESTETSKII, *Quantum Electrodynamics*, Wiley Interscience, New York (1965).

(2.15) N. N. BOGOLIUBOV and D. V. SHIRKOV, *Introduction to the Theory of Quantized Fields*, Interscience Publishers, New York (1959) ; *Introduction à la Théorie des Champs,* Dunod, Paris (1960).

(2.16) S. S. SCHWEBER, *An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory*, Harper and Row, New York (1961).

(2.17) M. M. STERNHEIM, “Resource Letter TQE-1 : Tests of Quantum Electrodynamics”, *Am. J. Phys.* **40,** 1363 (1972).

D - SYMÉTRIES, THÉORIE DES GROUPES

(2.18) P. H. E. MEIJER and E. BAUER, *Group Theory*, North Holland, Amsterdam (1962).

(2.19) M. E. ROSE, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York (1957).

(2.20) M. E. ROSE, *Multipole Fields*, Wiley, New York (1955).

(2.21) A. R. EDMONDS, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press (1957).

(2.22) M. TINKHAM, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1964).

(2.23) E. P. WIGNER, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, New York (1959).

(2.24) D. PARK, “Resource Letter SP-I on Symmetry in Physics”, *Am. J. Phys.* **36**, 577 (1968).

E - DIVERS

(2.25) R. P. FEYNMAN and A. R. HIBBS, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York (1965).

(2.26) J. M. ZIMAN, *Elements of Advanced Quantum Theory*, Cambridge University Press (1969).

(2.27) F. A. KAEMPFFER, *Concepts in Quantum Mechanics*, Academic Press, New York (1965).

F - ARTICLES

(2.28) P. MORRISON, “The Overthrow of Parity”, *Scientific American* **196,** 45 (April 1957).

(2.29) G. FEINBERG and M. GOLDHABER, “The Conservation Laws of Physics”, *Scientific American* **209**, 36 (Oct. 1963).

(2.30) E. P. WIGNER, “Violations of Symmetry in Physics”, *Scientific American* **213**, 28 (Dec. 1965).

(2.31) U. FANO, “Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques”, *Rev. Mod. Phys.* **29,** 74 (1957).

(2.32) D. Ter HAAR, “Theory and Applications of the Density Matrix”, *Rept. Progr. Phys.* **24**, 304 (1961).

(2.33) V. F. WEISSKOPF and E. WIGNER, “Berechnung der Natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie”, *Z. Physik* **63,** 54 (1930).

(2.34) A. DALGARNO and J. T. LEWIS, “The Exact Calculation of Long-Range Forces between Atoms by Perturbation Theory”, *Proc. Roy. Soc.* **A 233**, 70 (1955).

(2.35) A. DALGARNO and A. L. STEWART, “On the Perturbation Theory of Small Disturbances”, *Proc. Roy. Soc.* **A 238**, 269 (1957).

(2.36) C. SCHWARTZ, “Calculations in Schrödinger Perturbation Theory”, *Annals of Physics* (New York), **6**, 156 (1959).

(2.37) J. O. HIRSCHFELDER, W. BYERS BROWN and S. T. EPSTEIN, “Recent Developments in Perturbation Theory”, in *Advances in Quantum Chemistry*, P. O. LOWDIN ed., Vol. I, Academic Press, New York (1964).

(2.38) R. P. FEYNMAN, “Space Time Approach to Nonrelativistic Quantum Mechanics”, *Rev. Mod. Phys.,* **20**, 367 (1948).

(2.39) L. VAN HOVE, “Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles”, *Phys. Rev.* **95,** 249 (1954).

3. MÉCANIQUE QUANTIQUE : EXPÉRIENCES DE BASE

Interférences lumineuses en lumière faible :

(3.1) G. I. TAYLOR, “Interference Fringes with Feeble Light”, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **15,** 114 (1909).

(3.2) G. T. REYNOLDS, K. SPARTALIAN and D. B. SCARL, “Interference Effects Produced by Single Photons”, *Nuovo Cimento* **61 B,** 355 (1969).

Vérification Expérimentale de la loi d’Einstein sur l’Effet Photoélectrique, mesure de h :

(3.3) A. L. HUGHES, “On the Emission Velocities of Photoelectrons”, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **212**, 205 (1912).

(3.4) R. A. MILLIKAN, “A Direct Photoelectric Determination of Planck’s h”, *Phys. Rev.* **7** 355 (1916).

Expérience de Franck et Hertz :

(3.5) J. FRANCK und G. HERTZ, “Über Zusammenstösse zwischen Elecktronen und den Molekullen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben”, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **16**, 457 (1914).
“Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen”, *Physikalische Zeitschrift* **17**, 409 (1916).

Proportionnalité entre moment magnétique et moment cinétique :

(3.6) A. EINSTEIN und J. W. DE HAAS, “Experimenteller Nachweis der Ampereschen Molekularströme”, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **17**, 152 (1915).

(3.7) E. BECK, “Zum Experimentellen Nachweis der Ampereschen Molekularströme”, *Annalen der Physik* (Leipzig) **60**, 109 (1919).

Expérience de Stern et Gerlach :

(3.8) W. GERLACH und O. STERN, “Der Experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld”, *Zeitschrift für Physik* **9**, 349 (1922).

Effet Compton :

(3.9) A. H. COMPTON, “A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements”, *Phys. Rev.*, **21**, 483 (1923).
“Wavelength Measurements of Scattered X-Rays”, *Phys. Rev.*, **21**, 715 (1923).

Diffraction des électrons :

(3.10) C. DAVISSON and L. H. GERMER, “Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel”, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).

Déplacement de Lamb :

(3.11) W. E. LAMB JR. and R. C. RETHERFORD, “Fine Structure of the Hydrogen Atom”,
I - *Phys. Rev.* **79**, 549 (1950),
II - *Phys. Rev.* **81**, 222 (1951).

Structure hyperfine de l’état fondamental de l’hydrogène :

(3.12) S. B. CRAMPTON, D. KLEPPNER and N. F. RAMSEY, “Hyperfine Separation of Ground State Atomic Hydrogen”, *Phys. Rev. Letters* **11**, 338 (1963).

Plusieurs expériences fondamentales sont décrites dans :

(3.13) O. R. FRISCH, “Molecular Beams”, *Scientific American* **212**, 58 (May 1965).

4. MÉCANIQUE QUANTIQUE : HISTORIQUE

(4.1) L. DE BROGLIE, “Recherches sur la Théorie des Quanta”, *Annales de Physique*(Paris), **3**, 22 (1925).

(4.2) N. BOHR, “The Solvay Meetings and the Development of Quantum Mechanics”, *Essays 1958-1962 on Atomic Physics and Human Knowledge*, Vintage, New York (1966).

(4.3) W. HEISENBERG, *Physics and Beyond : Encounters and Conversations*, Harper and Row, New York (1971).
La Partie et le Tout, Albin Michel, Paris (1972).

(4.4) *Niels Bohr, His life and work as seen by his friends and colleagues*, S. ROZENTAL, ed., North Holland, Amsterdam (1967).

(4.5) A. EINSTEIN, M. and H. BORN, *Correspondance 1916-1955*, Editions du Seuil, Paris (1972). Voir aussi *La Recherche,* 3, 137 (fev. 1972).

(4.6) *Theoretical Physics in the Twentieth Century,* M. FIERZ and V. F. WEISSKOPF eds., Wiley Interscience, New York (1960).

(4.7) *Sources of Quantum Mechanics*, B. L. VAN DER WAERDEN ed., North Holland, Amsterdam (1967) ; Dover, New York (1968).

(4.8) M. JAMMER, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1966). Cet ouvrage retrace le développement historique de la mécanique quantique et, dans une série de notes très nombreuses, fournit une multitude de références. Voir aussi (5.13).

ARTICLES

(4.9) K. K. DARROW, "The Quantum Theory", *Scientific American* **186,** 47 (March 1952).

(4.10) M. J. KLEIN, "Thermodynamics and Quanta in Planck's work", *Physics Today* **19,** 23 (Nov. 1966).

(4.11) H. A. MEDICUS, "Fifty Years of Matter Waves", *Physics Today* **27**, 38 (Feb. 1974).

La référence (5.12) contient un grand nombre de références aux travaux originaux.

5. MÉCANIQUE QUANTIQUE : DISCUSSION DES FONDEMENTS

A - PROBLÈMES GÉNÉRAUX

(5.1) D. BOHM, *Quantum Theory*, Constable, London (1954).

(5.2) J. M. JAUCH, *Foundations of Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1968).

(5.3) B. D'ESPAGNAT, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, Benjamin, New York (1971) ; *Conceptions de la Physique Contemporaine. Les Interprétations de la Mécanique Quantique et de la Mesure*, Hermann, Paris (1965).

(5.4) Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" (Varenna), Course IL ; *Foundations of Quantum Mechanics*, B. D'ESPAGNAT ed., Academic Press, New York (1971).

(5.5) B. S. DEWITT, "Quantum Mechanics and Reality", *Physics Today* **23**, 30, (Sept. 1970).

(5.6) "Quantum Mechanics debate", *Physics Today* **24**, 36 (April 1971).

(5.7) F. LALOË, *Comprenons-nous Vraiment la Mécanique Quantique ?*, EDP Sciences et CNRS, (2011) ; seconde édition (2017).

Voir aussi (1.28).

B - DIVERSES INTERPRÉTATIONS

(5.8) N. BOHR, "Discussion with Einstein on Epistemological Problems in Atomic Physics", in *A. Einstein : Philosopher-Scientist*, P. A. SCHILPP ed., Harper and Row, New York (1959).

(5.9) M. BORN, *Natural Philosophy of Cause and Chance*, Oxford University Press, London (1951) ; Clarendon Press, Oxford (1949).

(5.10) L. DE BROGLIE, *Une Tentative d'Interprétation Causale et Non Linéaire de la Mécanique Ondulatoire : la Théorie de la Double Solution*, Gauthier-Villars, Paris (1956) ; *Etude Critique des Bases de l'Interprétation Actuelle de la Mécanique Ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris (1963).

(5.11) *The Many-Worlds Interpretation of Quantum Mechanics*, B. S. DEWITT and N. GRAHAM eds., Princeton University Press (1973).

Un ensemble très complet de références, classées et commentées, peut être trouvé dans :

(5.12) B. S. DEWITT and R. N. GRAHAM, "Resource Letter IQM-1 on the Interpretation of Quantum Mechanics", *Am. J. Phys.* **39,** 724 (1971).

(5.13) M. JAMMER, *The Philosophy of Quantum Mechanics*, Wiley-interscience, New York (1974). Présentation générale des différentes interprétations et formalismes de la mécanique quantique. Contient de nombreuses références.

C - THÉORIE DE LA MESURE

(5.14) K. GOTTFRIED, *Quantum Mechanics*, Vol. I, Benjamin, New York (1966).

(5.15) D. I. BLOKIIINTSEV, *Principes Essentiels de la Mécanique Quantique*, Dunod, Paris (1968).

(5.16) A. SHIMONY, "Role of the Observer in Quantum Theory", *Am. J. Phys.,* **31**, 755 (1963). Voir aussi (5.13), Chap. 11.

D - VARIABLES CACHÉES ET "PARADOXES"

(5.17) A. EINSTEIN, B. PODOLSKY and N. ROSEN, "Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ?", *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).

N. BOHR, "Can Quantum Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ?", *Phys. Rev.* **48**, 696 (1935).

(5.18) *Paradigms and Paradoxes, the Philosophical Challenge of the Quantum Domain*, R. G. COLODNY ed., University of Pittsburgh Press (1972).

(5.19) J. S. BELL, "On the Problem of Hidden Variables in Quantum Mechanics", *Rev. Mod. Phys.* **38**, 447 (1966).

Voir aussi la référence (4.8), ainsi que (5.12) et le Chap. 7 de (5.13).

6. MÉCANIQUE CLASSIQUE

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(6.1) M. ALONSO and E. J. FINN, *Fundamental University Physics, Vol. I : Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1967).

Trad. française : *Physique Générale, Vol. I : Mécanique*, Ed. du Renouveau Pédagogique, Paris et Montréal (1970).

(6.2) C. KITTEL, W. D. KNIGHT and M. A. RUDERMAN, *Berkeley Physics Course, Vol. 1 : Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1962).

Trad. française : *Berkeley, Cours de Physique, Vol. 1 : Mécanique,* A. Colin, Paris (1972).

(6.3) R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON and M. SANDS, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. I : Mechanics, Radiation, and Heat*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1966).

Trad. française : *Les Cours de Physique de Feynman, Vol. I : Mécanique, Rayonnement et Chaleur*, Bilingua Addison-Wesley, London (1970).

(6.4) J. B. MARION, *Classical Dynamics of Particles and Systems*, Academic Press, New York (1965).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

(6.5) A. SOMMERFELD, *Lectures on Theoretical Physics, Vol. I : Mechanics*, Academic Press, New York (1964).

(6.6) H. GOLDSTEIN, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1959).

(6.7) L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, *Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1960) ; *Mécanique*, 3e éd., Ed. Mir, Moscou (1969).

7. ÉLECTROMAGNÉTISME ET OPTIQUE

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(7.1) E. M. PURCELL, *Berkeley Physics Course, Vol. 2 : Electricity and Magnetism*, McGraw-Hill, New York (1965).

Trad. française : *Berkeley, Cours de Physique, Vol. 2 : Electricité et Magnétisme,* A. Colin, Paris (1973).

F. S. CRAWFORD JR., *Berkeley Physics Course, Vol. 3 : Waves*, McGraw-Hill, New York (1968). Trad. françâise : *Berkeley, Cours de Physique, Vol. 3 : Ondes,* A. Colin, Paris (1971).

(7.2) R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON and M. SANDS, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. II : Electromagnetism and Matter*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1966).

Trad. française : *Les Cours de Physique de Feynman, Vol. II : Electromagnétisme et matière*, Bilingua Addison-Wesley, London (1970).

(7.3) M. ALONSO and E. J. FINN, *Fundamental University Physics, Vol. II : Fields and Waves*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1967).

Trad. française : *Physique Générale, Vol. II : Champs et Ondes*, Ed. du Renouveau Pédagogique, Paris et Montréal (1970).

(7.4) E. HECHT and A. ZAJAC, *Optics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1974).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

(7.5) J. D. JACKSON, *Classical Electrodynamics*, 2e edition Wiley, New York (1975).

(7.6) W. X. H. PANOFSKY and M. PHILLIPS, *Classical Electricity and Magnetism,* Addison-Wesley, Reading, Mass. (1964).

(7.7) J. A. STRATTON, *Electromagnetic Theory*, McGraw-Hill, New York (1941).

(7.8) M. BORN and E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London (1964).

(7.9) A. SOMMERFELD, *Lectures on Theoretical Physics, Vol. IV : Optics*, Academic Press, New York (1964).

(7.10) G. BRUHAT, *Optique*, 5e édition revue et complétée par A. KASTLER, Masson, Paris (1954).

(7.11) L. LANDAU and E. LIFSHITZ, *The Classical Theory of Fields*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1951) ; Pergamon Press, London (1951) ; *Théorie du champ*, 2e éd., Ed. Mir, Moscou (1966).

(7.12) L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford (1960) ; *Electrodynamique des Milieux Continus*, Ed. Mir, Moscou (1969).

(7.13) L. BRILLOUIN, *Wave Propagation and Group Velocity*, Academic Press, New York (1960).

8. THERMODYNAMIQUE. MÉCANIQUE STATISTIQUE

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(8.1) F. REIF, *Berkeley Physics Course, Vol. 5 : Statistical Physics*, McGraw-Hill, New York (1967).

Trad. française : *Berkeley : Cours de Physique, Vol. 5 : Physique Statistique*, A. Colin, Paris (1972).

(8.2) C. KITTEL, *Thermal Physics*, Wiley, New York (1969).

(8.3) G. BRUHAT, *Thermodynamique*, 5e édition remaniée par A. KASTLER, Masson, Paris (1962). Voir aussi références (1.4), partie 2, et (6.3).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

(8.4) F. REIF, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York (1965).

(8.5) R. CASTAING, *Thermodynamique Statistique*, Masson, Paris (1970).

(8.6) P. M. MORSE, *Thermal Physics*, Benjamin, New York (1964).

(8.7) R. KUBO, *Statistical Mechanics*, North Holland, Amsterdam and Wiley, New York (1965).

(8.8) L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, *Course of Theoretical Physics, Vol. 5 : Statistical Physics*, Pergamon Press, London (1963) ; *Physique statistique*, Ed. Mir, Moscou (1967).

(8.9) H. B. CALLEN, *Thermodynamics*, Wiley, New York (1961).

(8.10) A. B. PIPPARD, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1957).

(8.11) R. C. TOLMAN, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press (1950).

9. RELATIVITÉ

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(9.1) J. H. SMITH, *Introduction to Special Relativity*, Benjamin, New York (1965). Voir aussi références (6.2) et (6.3).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

(9.2) J. L. SYNGE, *Relativity : The Special Theory*, North Holland, Amsterdam (1965).

(9.3) R. D. SARD, *Relativistic Mechanics*, Benjamin, New York (1970).

(9.4) J. AHARONI, *The Special Theory of Relativity*, Oxford University Press, London (1959).

(9.5) C. MØLLER, *The Theory of Relativity*, Oxford University Press, London (1972).

(9.6) P. G. BERGMANN, *Introduction to the Theory of Relativity*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1960).

(9.7) C. W. MISNER, K. S. THORNE and J. A. WHEELER, *Gravitation*, Freeman, San Francisco (1973).

Voir aussi les références d'Electromagnétisme, en particulier (7.5) et (7.11).

On pourra également lire avec profit :

(9.8) A. EINSTEIN, *Quatre Conférences sur la Théorie de la Relativité*, Gauthier-Villars, Paris (1971).

(9.9) A. EINSTEIN, *La Théorie de la Relativité Restreinte et Générale. La Relativité et le Problème de l'Espace*, Gauthier-Villars, Paris (1971).

(9.10) A. EINSTEIN, *The Meaning of Relativity*, Methuen, London (1950).

(9.11) A. EINSTEIN, *Relativity, the Special and General Theory, a Popular Exposition*, Methuen, London (1920) ; H. Holt, New York (1967).

Un ensemble beaucoup plus complet de références peut être trouvé dans :

(9.12) G. HOLTON, Resource Letter SRT-1 on Special Relativity Theory, *Am. J. Phys.* **30,** 462 (1962).

10. MÉTHODES MATHÉMATIQUES

A - OUVRAGES GÉNÉRAUX ÉLÉMENTAIRES

(10.1) J. BASS, *Cours de Mathématiques*, Vols. I, II et III, Masson, Paris (1961).

(10.2) A. ANGOT, *Compléments de Mathématiques*, Revue d'Optique, Paris (1961).

(10.3) T. A. BAK and J. LICHTENBERG, *Mathematics for Scientists*, Benjamin, New York (1966).

(10.4) G. ARFKEN, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York (1966).

(10.5) J. D. JACKSON, *Mathematics for Quantum Mechanics*, Benjamin, New York (1962).

B - OUVRAGES GÉNÉRAUX PLUS AVANCÉS

(10.6) J. MATHEWS and R. L. WALKER, *Mathematical Methods of Physics*, Benjamin, New York (1970).

(10.7) L. SCHWARTZ, *Méthodes Mathématiques pour les Sciences Physiques*, Hermann, Paris (1965). *Mathematics for the Physical Sciences,* Hermann, Paris (1968).

(10.8) E. BUTKOV, *Mathematical Physics,* Addison-Wesley, Reading, Mass (1968).

(10.9) H. CARTAN, *Théorie Elémentaire des Fonctions Analytiques d'une ou Plusieurs Variables Complexes*, Hermann, Paris (1961). *Elementary Theory of Analytic Functions of One or Several Complex Variables,* Addison-Wesley, Reading, Mass. (1966).

(10.10) J. VON NEUMANN, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics,* Princeton University Press (1955).

(10.11) R. COURANT and D. HILBERT, *Methods of Mathematical Physics*, Vols. I and II, Wiley, Interscience, New York (1966).

(10.12) E. T. WHITTAKER and G. N. WATSON, *A Course of Modern Analysis*, Cambridge University Press (1965).

(10.13) P. M. MORSE and H. FESHBACH, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York (1953).

C - ALGÈBRE LINÉAIRE. ESPACES DE HILBERT

(10.14) A. C. AITKEN, *Determinants and Matrices*, Oliver and Boyd, Edinburgh (1956).

(10.15) R. K. EISENSCHITZ, *Matrix Algebra for Physicists*, Plenum Press, New York (1966).

(10.16) M. C. PEASE III, *Methods of Matrix Algebra*, Academic Press, New York (1965).

(10.17) J. L. SOULE, *Linear Operators in Hilbert Space*, Gordon and Breach, New York (1967).

(10.18) W. SCHMEIDLER, *Linear Operators in Hilbert Space*, Academic Press, New York (1965).

(10.19) N. I. AKHIEZER and I. M. GLAZMAN, *Theory of Linear Operators in Hilbert Space*, Ungar, New York (1961).

D - TRANSFORMATION DE FOURIER ; DISTRIBUTIONS

(10.20) R. STUART, *Introduction to Fourier Analysis*, Chapman and Hall, London (1969).

(10.21) M. J. LIGHTHILL, *Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions*, Cambridge University Press (1964).

(10.22) L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions*, Hermann, Paris (1967).

(10.23) I. M. GEL'FAND and G. E. SHILOV, *Generalized Functions*, Academic Press, New York (1964).

(10.24) F. OBERHETTINGER, *Tabellen zur Fourier Transformation*, Springer-Verlag, Berlin (1957).

E - PROBABILITÉS ET STATISTIQUES

(10.25) J. BASS, *Éléments de Calcul des Probabilités*, Masson, Paris (1974). *Elements of Probability Theory*, Academic Press, New York (1966).

(10.26) P. G. HOEL, S. C. PORT and C. J. STONE, *Introduction to Probability Theory*, Houghton- Mifflin, Boston (1971).

(10.27) H. G. TUCKER, *An Introduction to Probability and Mathematical Statistics*, Academic Press, New York (1965).

(10.28) J. LAMPERTI, *Probability*, Benjamin, New York (1966).

(10.29) W. FELLER, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Wiley, New York (1968).

(10.30) L. BREIMAN, *Probability*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1968).

F - THÉORIE DES GROUPES

Appliquée à la physique :

(10.31) H. BACRY, *Lectures on Group Theory*, Gordon and Breach, New York (1967).

(10.32) M. HAMERMESH, *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1962).

Voir aussi (2.18), (2.22), (2.23) ou la référence (16.13), qui donne en particulier une introduction simple à l'utilisation des groupes continus en physique.

Plus mathématique :

(10.33) G. PAPY, *Groupes,* Presses Universitaires de Bruxelles, Bruxelles (1961) ; *Groups*, Macmillan, New York (1964).

(10.34) A. G. KUROSH, *The Theory of Groups*, Chelsea, New York (1960).

(10.35) L. S. PONTRYAGIN, *Topological Groups*, Gordon and Breach, New York (1966).

G - FONCTIONS SPÉCIALES ET TABLES DIVERSES

(10.36) A. GRAY and G. B. MATHEWS, *A Treatise on Bessel Functions and their Applications to Physics*, Dover, New York (1966).

(10.37) E. D. RAINVILLE, *Special Functions*, Macmillan, New York (1965).

(10.38) W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER and R. P. SONI, *Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1966).

(10.39) BATEMAN MANUSCRIPT PROJECT, *Higher Transcendental Functions*, Vols. I, II and III, A. ERDELYI ed., McGraw-Hill, New York (1953).

(10.40) M. ABRAMOWITZ and I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1965).

(10.41) L. J. COMRIE, *Chambers's Shorter Six-Figure Mathematical Tables*, Chambers, London (1966).

(10.42) E. JAHNKE and F. EMDE, *Tables of Functions,* Dover, New York (1945).

(10.43) V. S. AIZENSHTADT, V. I. KRYLOV and A. S. METEL'SKII, *Tables of Laguerre Polynomials and Functions*, Pergamon Press, Oxford (1966).

(10.44) H. B. DWIGHT, *Tables of Integrals and Other Mathematical Data*, Macmillan, New York (1965).

(10.45) D. BIERENS DE HAAN, *Nouvelles Tables d'Intégrales Définies*, Hafner, New York (1957).

(10.46) F. OBERHETTINGER and L. BADII, *Tables of Laplace Transforms*, Springer-Verlag, Berlin (1973).

(10.47) BATEMAN MANUSCRIPT PROJECT, *Tables of Integral Transforms, Vols.* I and II, A. ERDELYI ed., McGraw-Hill, New York (1954).

(10.48) M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS and J. K. WOOTEN JR., *The 3-j and 6-j symbols*, M.I.T. Technology Press (1959) ; Crosby Lockwood and Sons, London.

11. PHYSIQUE ATOMIQUE

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(11.1) H. G. KUHN, *Atomic Spectra*, Longman, London (1969).

(11.2) B. CAGNAC and J. C. PEBAY-PEYROULA, *Physique Atomique*, Vols 1 et 2, Dunod, Paris (1971). Traduction en anglais : *Modern Atomic Physics*, Vol. 1 : *Fundamental Principles,* and 2 : *Quantum Theory and its Application*, Macmillan, London (1975).

(11.3) A. G. MITCHELL and M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, London (1961).

(11.4) M. BORN, *Atomic Physics*, Blackie and Son, London (1951).

(11.5) H. E. WHITE, *Introduction to Atomic Spectra*, McGraw-Hill, New York (1934).

(11.6) V. N. KONDRATIEV, *La Structure des Atomes et des Molécules*, Masson, Paris (1964).

Voir aussi (1.3) et (12.1).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

(11.7) G. W. SERIES, *The Spectrum of Atomic Hydrogen*, Oxford University Press, London (1957).

(11.8) J. C. SLATER, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vols. I and II, McGraw-Hill, New York (1960).

(11.9) A. E. RUARK and H. C. UREY, *Atoms, Molecules and Quanta*, Vols. I and II, Dover, New York (1964).

(11.10) *Handbuch der Physik, Vols. XXXV and XXXVI, Atoms*, S. FLÜGGE ed., Springer-Verlag Berlin (1956 and 1957).

(11.11) N. F. RAMSEY, *Molecular Beams*, Oxford University Press, London (1956).

(11.12) I. I. SOBEL'MAN, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*, Pergamon Press, Oxford (1972).

(11.13) E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press (1953).

C - ARTICLES

De très nombreuses références d'articles et de livres, classées et commentées, peuvent être trouvées dans :

(11.14) J. C. ZORN, “Resource Letter MB-1 on Experiments with Molecular Beams”, *Am. J. Phys.* **32**, 721 (1964).

Voir aussi (3.13).

(11.15) V. F. WEISSKOPF, “How Light Interacts with Matter”, *Scientific American*, **219**, 60 (Sept. 1968).

(11.16) H. R. CRANE, “The g Factor of the Electron”, *Scientific American* **218**, 72 (Jan. 1968).

(11.17) M. S. ROBERTS, “Hydrogen in Galaxies”, *Scientific American* **208**, 94 (June 1963).

(11.18) S. A. WERNER, R. COLELLA, A. W. OVERHAUSER and C. F. EAGEN, “Observation of the Phase Shift of a Neutron due to Precession in a Magnetic Field”, *Phys. Rev. Letters* **35**, 1053 (1975).

Voir aussi : H. RAUCH, A. ZEILINGER, G. BADUREK A. WILFING, W. BAUPIESS and U. BONSE, *Physics Letters* **54 A**, 425 (1975).

D - ATOMES EXOTIQUES

(11.19) H. C. CORBEN and S. DE BENEDETTI, “The Ultimate Atom”, *Scientific American* **191**, 88 (Dec. 1954).

(11.20) V. W. HUGHES, "The Muonium Atom", *Scientific American* **214**, 93, (April 1966). "Muonium", *Physics Today* **20**, 29 (Dec. 1967).

(11.21) S. DE BENEDETTI, "Mesonic Atoms", *Scientific American* **195**, 93 (Oct. 1956).

(11.22) C. E. WIEGAND, "Exotic Atoms", *Scientific American* **227**, 102 (Nov. 1972).

(11.23) V. W. HUGHES, "Quantum Electrodynamics : Experiment", in *Atomic Physics*, B. Bederson, V. W. Cohen and F. M. Pichanick eds., Plenum Press, New York (1969).

(11.24) R. DE VOE, P. M. Mc INTYRE, A. MAGNON, D. Y. STOWELL, R. A. SWANSON and V. L. TELEGDI, "Measurement of the Muonium Hfs Splitting and of the Muon Moment by Double Resonance, and New Value of α", *Phys. Rev. Letters* **25**, 1779 (1970).

(11.25) K. F. CANTER, A. P. MILLS JR. and S. BERKO, "Observations of Positronium Lyman-Radiation", *Phys. Rev. Letters* **34**, 177 (1975). "Fine-Structure Measurement in the First Excited State of Positronium" *Phys. Rev. Letters* 34, 1541 (1975).

12. PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(12.1) M. KARPLUS and R. N. PORTER, *Atoms and Molecules*, Benjamin, New York (1970).

(12.2) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press (1948).

Voir aussi (1.3), Chap. 12 ; (1.5) et (11.6).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

(12.3) I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston (1970).

(12.4) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I : *Spectra of Diatomic Molecules* and Vol. II : *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Princeton (1963 and 1964).

(12.5) H. EYRING, J. WALTER and G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, New York (1963).

(12.6) C. A. COULSON, *Valence*, Oxford at the Clarendon Press (1952).

(12.7) J. C. SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids,* Vol. 1 : *Electronic Structure of Molecules,* McGraw-Hill, New York (1963).

(12.8) *Handbuch der Physik, Vol. XXXVII, 1 and 2, Molecules*, S. FLÜGGE, ed., Springer Verlag, Berlin (1961).

(12.9) D. LANGBEIN, *Theory of Van der Waals Attraction*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 72, Springer Verlag, Berlin (1974).

(12.10) C. H. TOWNES and A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1955).

(12.11) P. ENCRENAZ, *Les Molécules Interstellaires*, Delachaux et Niestlé, Neuchâtel (1974).

Voir aussi (11.9), (11.11) et (11.14).

C - ARTICLES

(12.12) B. V. DERJAGUIN, "The Force Between Molecules", *Scientific American* **203**, 47 (July 1960).

(12.13) A. C. WAHL, "Chemistry by Computer", *Scientific American* **222**, 54 (April 1970).

(12.14) B. E. TURNER, "Interstellar Molecules", *Scientific American* **228**,51 (March 1973).

(12.15) P. M. SOLOMON, "Interstellar Molecules", *Physics Today* **26**, 32 (March 1973).

Voir aussi (16.25).

13. PHYSIQUE DES SOLIDES

A - NIVEAU D'INTRODUCTION

(13.1) C. KITTEL, *Elementary Solid State Physics*, Wiley, New York (1962).

(13.2) C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed., Wiley, New York (1966).

Trad. française de la 2e éd. : *Introduction à la Physique de l'Etat Solide*, Dunod, Paris (1968).

(13.3) J. M. ZIMAN, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, London (1972).

(13.4) F. SEITZ, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York (1940).

B - NIVEAU PLUS AVANCÉ

Ouvrages généraux :

(13.5) C. KITTEL, *Quantum Theory of Solids*, Wiley, New York (1963).

(13.6) R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London (1964).

(13.7) N. F. MOTT and H. JONES, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford (1936) ; Dover, New York (1958).

Ouvrages plus spécialisés :

(13.8) M. BORN and K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London (1954).

(13.9) J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, Oxford University Press, London (1960).

(13.10) H. JONES, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*, North Holland, Amsterdam (1962).

(13.11) J. CALLAWAY, *Energy Band Theory*, Academic Press, New York (1964).

(13.12) R. A. SMITH, *Wave Mechanics of Crystalline Solids*, Chapman and Hall, London (1967).

(13.13) D. PINES and P. NOZIÈRES, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York (1966).

(13.14) D. A. WRIGHT, *Semi-Conductors*, Associated Book Publishers, London (1966).

(13.15) R. A. SMITH, *Semi-Conductors*, Cambridge University Press, London (1964).

C - ARTICLES

(13.16) R. L. SPROULL, "The Conduction of Heat in Solids", *Scientific American* **207**, 92 (Dec. 1962).

(13.17) A. R. MACKINTOSH, "The Fermi Surface of Metals", *Scientific American* **209**, 110 (July 1963).

(13.18) D. N. LANGENBERG, D. J. SCALAPINO and B. N. TAYLOR, "The Josephson Effects", *Scientific American* **214**, 30 (May 1966).

(13.19) G. L. POLLACK, "Solid Noble Gases", *Scientific American* **215**, 64 (Oct. 1966).

(13.20) B. BERTMAN and R. A. GUYER, "Solid Helium", *Scientific American* **217**, 85 (Aug. 1967).

(13.21) N. MOTT, "The Solid State", *Scientific American* **217**, 80 (Sept. 1967).

(13.22) M. Ya. AZBEL', M. I. KAGANOV and I. M. LIFSHITZ, "Conduction Electrons in Metals", *Scientific American* **228**, 88 (Jan. 1973).

(13.23) W. A. HARRISON, "Electrons in Metals", *Physics Today* **22**, 23 (Oct. 1969).

14. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

(14.1) A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961) ;

Les Principes du Magnétisme Nucléaire, Presses Universitaires de France, Paris (1961).

(14.2) C. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York (1963).

(14.3) G. E. PAKE, *Paramagnetic Resonance*, Benjamin, New York (1962).

Voir aussi Ramsey (11.11), Chap. V, VI et VII.

ARTICLES

(14.4) G. E. PAKE, "Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance Absorption", I and II, *Am. J. Phys.* **18**, 438 and 473 (1950).

(14.5) E. M. PURCELL, "Nuclear Magnetism", *Am. J. Phys.* **22**, 1 (1954).

(14.6) G. E. PAKE, "Magnetic Resonance", *Scientific American* **199**, 58 (Aug. 1958).

(14.7) K. WÜTHRICH and R. C. SHULMAN, "Magnetic Resonance in Biology", *Physics Today* **23**, 43 (April 1970).

(14.8) F. BLOCH, "Nuclear Induction", *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).

De très nombreuses autres références, notamment aux articles originaux, peuvent être trouvées dans :

(14.9) R. E. NORBERG, "Resource Letter NMR-EPR-1 on Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance", *Am. J. Phys.* **33**, 71 (1965).

15. OPTIQUE QUANTIQUE ; MASERS ET LASERS

A - POMPAGE OPTIQUE ; MASERS ET LASERS

(15.1) R. A. BERNHEIM, *Optical Pumping : An Introduction*, Benjamin, New York (1965). Contient de nombreuses références. De plus, plusieurs articles originaux y sont reproduits.

(15.2) *Quantum Optics and Electronics, Les Houches Lectures 1964*, C. DE WITT, A. BLANDIN and C. COHEN-TANNOUDJI eds., Gordon and Breach, New York (1965).

(15.3) *Quantum Optics, Proceedings of the Scottish Universities Summer School 1969*, S. M. KAY and A. MAITLAND eds., Academic Press, London (1970).

Les livres de ces deux écoles d'été contiennent plusieurs cours dont les sujets touchent au pompage optique et à l'électronique quantique.

(15.4) W. E. LAMB JR., *Quantum Mechanical Amplifiers*, in *Lectures in Theoretical Physics*, Vol. II, W. BRITTIN and D. DOWNS eds., Interscience Publishers, New York (1960).

(15.5) M. SARGENT III, M. O. SCULLY and W. E. LAMB JR., *Laser Physics*, Addison-Wesley, New York (1974).

(15.6) A. E. SIEGMAN, *An Introduction to Lasers and Masers*, McGraw-Hill, New York (1971).

(15.7) L. ALLEN, *Essentials of Lasers*, Pergamon Press, Oxford (1969). Cet ouvrage concis contient les reproductions de plusieurs articles originaux concernant les lasers.

(15.8) L. ALLEN and J. H. EBERLY, *Optical Resonance and Two-Level Atoms*, Wiley Interscience, New York (1975).

(15.9) A. YARIV, *Quantum Electronics*, Wiley, New York (1967).

(15.10) H. M. NUSSENZVEIG, *Introduction to Quantum Optics*, Gordon and Breach, London (1973).

B - ARTICLES

Deux "Resource Letters" donnent et commentent un grand nombre de références classées :

(15.11) H. W. MOOS, “Resource Letter MOP-1 on Masers (Microwave through Optical) and on Optical Pumping”, *Am. J. Phys.* **32**, 589 (1964).

(15.12) P. CARRUTHERS, “Resource Letter QSL-1 on Quantum and Statistical Aspects of Light”, *Am. J. Phys.*, **31**, 321 (1963).

On trouvera la reproduction de plusieurs articles importants sur les lasers dans :

(15.13) *Laser Theory*, F. S. BARNES ed., I.E.E.E. Press, New York (1972).

(15.14) H. LYONS, “Atomic Clocks”, *Scientific American* **196,** 71 (Feb. 1957).

(15.15) J. P. GORDON, “The Maser”, *Scientific American* **199,** 42 (Dec. 1958).

(15.16) A. L. BLOOM, “Optical Pumping”, *Scientific American* **203**, 72 (Oct. 1960).

(15.17) A. L. SCHAWLOW, “Optical Masers”, *Scientific American* **204,** 52 (June 1961).

“Advances in Optical Masers”, *Scientific American* **209,** 34 (July 1963).
“Laser Light”, *Scientific. American.,* **219,** 120 (Sept. 1968).

(15.18) M. S. FELD and V. S. LETOKHOV, “Laser Spectroscopy”, *Scientific American* **229**, 69 (Dec. 1973).

C - OPTIQUE NON LINÉAIRE

(15.19) G. C. BALDWIN, *An Introduction to Non-Linear Optics*, Plenum Press, New York (1969).

(15.20) F. ZERNIKE and J. E. MIDWINTER, *Applied Non-Linear Optics*, Wiley Interscience, New York (1973).

(15.21) N. BLOEMBERGEN, *Non-Linear Optics*, Benjamin, New York (1965).

Voir aussi les cours de cet auteur dans les références (15.2) et (15.3).

D - ARTICLES

(15.22) J. A. GIORDMAINE, “The Interaction of Light with Light”, *Scientific American* **210**, 38 (Apr. 1964).

“Non-Linear Optics”, *Physics Today* **22**, 39 (Jan. 1969).

16. PHYSIQUE NUCLÉAIRE ET PHYSIQUE DES PARTICULES

A - INTRODUCTION À LA PHYSIQUE NUCLÉAIRE

(16.1) L. VALENTIN, *Physique Subatomique : Noyaux et Particules*, Hermann, Paris (1975).

(16.2) D. HALLIDAY, *Introductory Nuclear Physics*, Wiley, New York (1960).

(16.3) R. D. EVANS, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York (1955).

Trad. française : *Le Noyau Atomique*, Dunod, Paris (1961).

(16.4) M. A. PRESTON, *Physics of the Nucleus*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1962).

(16.5) E. SEGRE, *Nuclei and Particles*, Benjamin, New York (1965).

B - OUVRAGES PLUS AVANCÉS DE PHYSIQUE NUCLÉAIRE

(16.6) A. DESHALIT and H. FESHBACH, *Theoretical Nuclear Physics, Vol. 1 : Nuclear Structure*, Wiley, New York (1974).

(16.7) J. M. BLATT and V. F. WEISSKOPF, *Theoretical Nuclear Physics*, Wiley, New York (1963).

(16.8) E. FEENBERG, *Shell Theory of the Nucleus*, Princeton University Press (1955).

(16.9) A. BOHR and B. R. MOTTELSON, *Nuclear Structure*, Benjamin, New York (1969).

C - INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DES PARTICULES

(16.10) D. H. FRISCH and A. M. THORNDIKE, *Elementary Particles*, Van Nostrand, Princeton (1964).

(16.11) C. E. SWARTZ, *The Fundamental Particles*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1965).

(16.12) R. P. FEYNMAN, *Theory of Fundamental Processes*, Benjamin, New York (1962).

(16.13) R. OMNES, *Introduction à l'Etude des Particules Elémentaires*, Ediscience, Paris (1970).

(16.14) K. NISHIJIMA, *Fundamental Particles*, Benjamin, New York (1964).

D - OUVRAGES PLUS AVANCÉS DE PHYSIQUE DES PARTICULES

(16.15) B. DIU, *Qu'est-ce qu'une Particule Elémentaire ?* Masson, Paris (1965).

(16.16) J. J. SAKURAI, *Invariance Principles and Elementary Particles*, Princeton University Press (1964).

(16.17) G. KÄLLEN, *Elementary Particle Physics*, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1964).

(16.18) A. D. MARTIN and T. D. SPEARMAN, *Elementary Particle Theory*, North Holland, Amsterdam (1970).

(16.19) A. O. WEISSENBERG, *Muons*, North Holland, Amsterdam (1967).

E - ARTICLES

(16.20) M. G. MAYER, "The Structure of the Nucleus", *Scientific American* **184**, 22 (March 1951).

(16.21) R. E. PEIERLS, "The Atomic Nucleus", *Scientific American* **200**, 75 (Jan. 1959).

(16.22) E. U. BARANGER, "The Present Status of the Nuclear Shell Model", *Physics Today,* **26**, 34 (June 1973).

(16.23) S. DE BENEDETTI, "Mesonic Atoms", *Scientific American* **195**, 93 (Oct. 1956).

(16.24) S. DE BENEDETTI, “The Mössbauer Effect”, *Scientific American* **202**, 72 (April 1960).

(16.25) R. H. HERBER, “Mössbauer Spectroscopy”, *Scientific American* **225**, 86 (Oct. 1971).

(16.26) S. PENMAN, “The Muon”, *Scientific American* **205**, 46 (July 1961).

(16.27) R. E. MARSHAK, “The Nuclear Force”, *Scientific American* **202**, 98 (March 1960).

(16.28) M. GELL-MANN and E. P. ROSENBAUM, “Elementary Particles”, *Scientific American* **197**, 72 (July 1957).

(16.29) G. F. CHEW, M. GELL-MANN and A. H. ROSENFELD, “Strongly Interacting Particles”, *Scientific American* **210**, 74 (Feb. 1964).

(16.30) V. F. WEISSKOPF, “The Three Spectroscopies”, *Scientific American* **218**, 15 (May 1968).

(16.31) U. AMALDI, “Proton Interactions at High Energies”, *Scientific American* **229**, 36 (Nov. 1973).

(16.32) S. WEINBERG, “Unified Theories of Elementary-Particle Interaction”, *Scientific American* **231**, 50 (July 1974).

(16.33) S. D. DRELL, “Electron-Positron Annihilation and the New Particles”, *Scientific American* **232**,50 (June 1975).

(16.34) R. WILSON, “Form Factors of Elementary Particles”, *Physics Today* **22**, 47 (Jan. 1969).

(16.35) E. S. ABERS and B. W. LEE, “Gauge Theories”, *Physics Reports* (Amsterdam), **9C**, 1 (1973).

Index

N.B. Les renvois aux exercices sont indiqués par un (ex.)

A

Absorption
- collisions avec ... 979
- d'un quantum, d'un photon 1323, 1365, 1378
- de plusieurs photons . 1381, 1386, 2141

Absorption du champ ... 2194
Absorption et émission de photons 2115
Accepteur (d'électrons) ... 1513
Acétylène (structure) ... 888
Action ... 345, 1559, 2017
Adiabatique (branchement d'un potentiel) ... 940
Adjoint d'un opérateur ... 114
Aléatoire (perturbation) .. 1332, 1338, 1405
Algèbre des commutateurs ... 167
Ammoniac ... 473, 884
Amplitude
- de diffusion ... 937, 961
- de probabilité ... 256, 262

Amplitude de probabilité de détection (photon) ... 2212
Angle quantique ... 2306
Anharmonique ... *voir* Oscillateur anharmonique
Annihilation (opérateur d') .. 508, 517
Annihilation (opérateur) ... 1613
Annihilation-création de paires . 1864, 1912, 1920
Anormale (dispersion) ... 2194
Anormale (valeur moyenne) ... 1886
Anormales (valeurs moyennes) .. 1861
Anticommutation ... 1616
Anticommutation (opérateur champ) 1782
Anticroisement de niveaux ... 420, 486
Antiliant (état moléculaire) 1208, 1209
Antinormale (fonction de corrélation) 1812, 1819
Antirésonnant (terme) ... 1324
Antisymétrique (ket, état) . 1444, 1448
Antisymétriseur ... 1444, 1448
Appariement (terme d') ... 1912
Appariés (états) ... 1843
Approximation
- de Born ... 946, 985, 1332
- de Born-Oppenheimer . 532, 1185
- du champ central ... 1475

Argument EPR ... 2254
Atome habillé ... 2173, 2177
Atome habillé (couplage faible) . 2181
Atome habillé (couplage fort) ... 2186
Atome habillé (diagramme) ... 2178
Atome unique ... 2166
Atome(s) . *voir* hélium, hydrogènoïdes
- à plusieurs électrons .. 1475, 1483
- d'hydrogène ... 809, 865
- donneur ... 845, 1513
- hadroniques ... 848
- muoniques ... 546

Atomes (miroirs pour) ... 2199
Attractifs (bosons) ... 1776
Autler-Townes (doublet) ... 2190
Autler-Townes (effet) ... 1426(ex.)
Auto-ionisation ... 1392, 1484
Azimutal (nombre quantique) ... 818

B

Bandes
- d'énergie permises ou interdites 386, 390, 394, 1185, 1499
- de valence, de conduction ... 1511

Bardeen-Cooper-Schrieffer ... 1923
Barrière de potentiel
- carrée ... 27, 70, 377
- de forme quelconque ... 371
- en fonction delta ... 86(ex.)

Base
- changement de ... 126, 176
- continue de l'espace des états 101, 118
- discrète de l'espace des états . 93, 118
- mixte de l'espace des états .. 101, 135
- relations caractéristiques ... 103, 121, 143

du moment cinétique 697
standard du moment cinétique683
BCHSH (inégalités) 2258, 2260
BCS 1923
BCS (mécanisme physique) 1949
BCS, blocage de phase 1949
BCS, condition de blocage de phase 1928, 1951
BCS, états excités 1954
BCS, excitations élémentaires . . . 1959
BCS, gap 1929, 1931, 1959
BCS, longueur de cohérence 1944
BCS, ordre non diagonal 1947
BCS, paires brisées et paires excitées 1955
Bell (théorème de) 2253
Benzène . . . . 421, 500(ex.)
Bessel
égalité de Bessel-Parseval 21, 1527
fonction de Bessel sphérique . 952, 969, 974
Bi-orthonormale (décomposition)2242
Bitter 2101
Blocage de phase BCS 1928, 1951
Blocage des phases (bosons) 1974, 1980
Blocage du recul 2074
Bloch
équations de 467, 1370, 1374
fonctions de 1192
théorème de 663, 1193
Bogolubov (hamiltonien de) 1989
Bogolubov (méthode opératorielle)1987
Bogolubov (phonons, spectre) . . . 1682
Bogolubov (transformation) 1987
Bogolubov-Valatin (transformation de) 1869, 1955
Bohr 2256
fréquence de 252
magnéton électronique 867
magnéton nucléaire 1247
modèle de 41, 825
rayon de 826
Boltzmann (constante de) . . *voir* page de garde
Boltzmann (distribution) 1648
Born (approximation de) . . . 946, 985, 1332
Born-Oppenheimer (approximation de) 532, 1185
Born-von Karman (condition de) 1508
Bose-Einstein
condensation de 1463
distribution de 656
statistique de 1463
Bose-Einstein (condensation de paires) 1892
Bose-Einstein (condensation) . . . 1656, 1969
Bose-Einstein (distribution) 1648
Bosons 1451
Bosons à température non nulle . 1774
Bosons appariés 1915
Bosons attractifs 1776
Bosons attractifs (instabilité) . . . 1774
Bosons condensés 1656
Bosons dans un état de Fock 1806
Bra 107, 122
Bragg (réflexion de) 386, 1197
Brillouin
formule de 456
zône de 618, 1191
Brossel 2101

C

Canonique(ensemble) 2337
Canoniques
équations de Hamilton-Jacobi1552
relations de commutation . . . 147, 226
Canoniques (relations de commutation) 2020
Caractéristique (équation d'un opérateur) 131
Carré (potentiel) . 27, 65, 77, 275, 287
Carrée (barrière de potentiel) . 27, 70, 377
Cascade radiative de l'atome habillé 2190
Central (potentiel ou champ)
approximation du champ . . . 1475
diffusion par un 949
états stationnaires dans un . . 810
Centre de masse 819, 820, 1548
Centrifuge (potentiel) . . . 815, 898, 903

Chaîne de von Neumann 2249
Chaleur spécifique
d'un gaz d'électrons 1502
d'un solide 657, 1505
d'un système à deux niveaux 658
Champ (dispersion et absorption) 2192
Champ (fonctions de corrélation spatiales) 1786
Champ (opérateur) 1780
Champ de paires 1879
Champ de paires (commutation) 1896
Champ électrique quantifié 2036, 2042
Champ électromagnétique (énergie) 2002
Champ électromagnétique (impulsion) 2003, 2057
Champ électromagnétique (lagrangien) 2022, 2028
Champ électromagnétique (moment cinétique) 2004, 2083
Champ électromagnétique et oscillateurs harmoniques 2004
Champ magnétique quantifié ... 2036, 2042
Champ moyen de Hartree-Fock . 1701, 1719, 1734, 1752
Champs laser intenses 2171
Changement de base .. 126, 176, 1618
Chemin d'espace-temps 343, 1559
Chemins de Feynman 2315
Chimique
liaison 421, 879, 1199, 1219
potentiel 1504
Cinétique (moment)
classique 1549
composition des ...... 1023, 1051, 1118(ex.)
conservation du ... 674, 742, 1024
couplage des 1023, 1099
d'un photon 1383
de deux particules identiques 1516(ex.)
de spin 995, 1000
et rotations 723
intrinsèque 995, 1000
orbital 673, 675, 691
quantique 673
relations de commutation ... 675, 731, 735
représentation standard 683
Circulaires (quanta) 767, 789
Classification périodique des éléments 1480
Clebsch-Gordan (coefficients de) 1046, 1059
Coefficients d'Einstein 1347, 2125
Coefficients de Clebsch-Gordan . 1046, 1059
Cohérences (de la matrice densité) 310
Cohérent (état du champ) 2044
Cohérente (superposition d'états) 256, 305
Collisions 931
avec absorption 979
entre particules identiques . 1436, 1467, 1471, 1516(ex.)
Combinaison linéaire d'orbitales atomiques 1180, 1202
Commutateur(s) 93, 169, 173, 189
algèbre des 167
de fonctions d'opérateurs 170
Commutation 1616
compatibilité et commutabilité 235
relation canonique de ... 147, 226
relations du moment cinétique 675, 731, 735
Commutation (opérateur champ) 1782
Commutation (relations de) 2020
Communation des opérateur de champ de paires 1896
Commutation du champ (relations de) 2026, 2032
Compatibles (observables) 235
Complémentarité 47
Complet (ensemble complet d'observables qui commutent : E.C.O.C.) 136, 140, 156, 210(ex.), 239
Complexes (variables dans lagrangien) 2018
Composantes de fréquences positives et négatives 2114
Composantes standard d'un opérateur tensoriel .... 1116(ex.)
Composition
des harmoniques sphériques 1067
des moments cinétiques 1023,

1051, 1118(ex.)
Compton (longueur d'onde de) .. 832, 1246
Condensat de Bose-Einstein 1976
Condensat fragmenté 1674
Condensation de Bose-Einstein . 1463, 1656
Condensation de Bose-Einstein (bosons réplusifs) 1969
Condensation de Bose-Einstein de paires 1892
Condensats (phase relative) 2285
Condensats à spin 2302
Condition
de Born-von Karman 1508
de phase stationnaire 19, 56
de rétrécissement par le mouvement 1336
Conditions aux limites périodiques1194, 1507
Conducteur, conductibilité électrique d'un solide 1510
Conduction (bande de) 1511
Configurations 1483
Configurations électroniques 1479
Conjugaison hermitique 113
Conjugué (moment) 216, 1551
Conjugués (moments) 2019, 2024, 2031
Conservatifs (systèmes) 248, 319
Conservation
de l'énergie 251
de la probabilité 240, 241
du moment cinétique ... 674, 742, 1024
Constante de structure fine . *voir* page de garde, 831
Constantes du mouvement ... 251, 322
Contact (terme de) .. 1248, 1257, 1284
Contamination d'un état par un autre 1128, 1142, 1298, 1314(ex.)
Contextualité 2279
Continu (spectre) . 135, 221, 266, 1328
Continuum d'états finals .. 1328, 1391
Contractions 1834
Conversion paramétrique 2227
Convolution (produit de) 1530
Cooper (paires de) 1963
Coordonnées elliptiques 1200
Corps noir (rayonnement) 655
Corrélation (fonctions de) . 1811, 1836
Corrélations classiques et quantiques 2268
Corrélations entre deux systèmes 300, 315, 1110, 1163
Corrélations spatiales (gaz parfait)1799
Correlations temporelles (photons de fluorescence) 2190
Couche électronique 832, 1479
Coulomb (champ de) 1998
Coulomb (intégrale de) 1204
Coulomb (jauge de) 2001
Coulombien (potentiel) 987
Couplage
entre deux états 417
entre moments cinétiques .. 1024, 1099
Couplage faible (atome habillé) . 2181
Couplage fort (atome habillé) ... 2186
Couplage spin-orbite1026, 1244, 1252, 1292
Courant de particules 1785
Courant de probabilité . 242, 287, 337, 353(ex.)
dans l'atome d'hydrogène 861
dans une diffusion 940
Création (opérateur de) 508, 517
Création (opérateur) 1612
Création et annihilation (opérateurs) 2027
Critique (vitesse) 1694

D

Darwin (terme de) 1245, 1292
De Broglie
relation de 10
longueur d'onde de 11
Décélération d'un jet atomique .. 2063
Décoherence 2248
Décomposition de Schmidt 2242
Décomposition spectrale (principe de) 8, 12, 218
Découplage (de structure fine ou hyperfine) 1274, 1303

Dégénérée (valeur propre) . . . 129, 205, 219, 263
Dégénérescence
d'échange 1439, 1452
d'une valeur propre 129, 219, 263
de parité 201
de rotation 744, 1081
levée par une perturbation . 1123, 1131
systématique (ou essentielle) et accidentelle 205, 818, 832, 855
Dégroupement (photons) 2166
Delta (fonction d'un opérateur) . 2349
Delta (fonction de Dirac)
généralités 1535
puits et barrières en fonction delta 85–87(ex.), 1428(ex.)
utilisation en mécanique quantique 99, 108, 284
Densité
d'états 393, 1195, 1329, 1394, 1401, 1502, 1506, 1511, 1933
de lagrangien 2022
de particules (opérateur) . . . 1785
double 1631
opérateur et matrice . . . 303, 453, 1406
simple et double dans un gaz d'électrons . . . . 1521(ex.)
Déphasages (méthode des) . . 949, 980, 988, 989, 1516(ex.)
Déplacement d'un état discret . . . 1400
Déplacement lumineux 1347
Déplacements lumineux . . . 2182, 2197
Déplétion quantique 1976
Dérivation d'un opérateur 171
Désintégration (état discret) 1391
Détecteur (photons) 2211
Détection non destructive d'un photon 2205
Déterminant de Slater 1455, 1703
Deutérium . . . . 842, 1113(ex.)
Deux dimensions (paquet d'ondes) . 51
Deux particules (opérateur à) . . 1625, 1628, 1650, 1784
Deux photons (interférences) . . . 2217, 2230
Deux photons (transitions à) 2141
Développement de l'opérateur d'évolution 2112
Développement en gradients (transformée de Wigner) 2365
Diagonalisation
d'un opérateur 130
d'une matrice 2×2 433
Diagramme (atome habillé) 2178
Diamagnétisme 865
Diffusion
amplitude de 937, 961
d'impulsion 2069
d'ombre 981
de particules de spin 1/2 . . 1108, 1114(ex.)
de photons par un atome . . . 2128
élastique (photons) 2128
équation intégrale de la 943
états stationnaires de . . . 936, 959
facteur de forme de . . . . 1428(ex.)
inélastique 2133
par un potentiel 931
par un potentiel central 949
par une sphère dure 988
Raman 2133
Raman stimulée 2135
Rayleigh 536, 758, 2131
résonances de 963, 991
résonnante 2132
section efficace de . 934, 942, 962, 980
Dipolaire (hamiltonien) 2048
Dipolaire électrique
approximation 1354, 1356
moment 1088
transitions et règles de sélection 873, 1357
Dipolaire magnétique
hamiltonien 1359
transitions et règles de sélection 1092, 1105, 1360
Dipolaires (pièges) 2197
Dipolaires électriques (transitions)2098
Dipôle-dipôle (interaction)
entre deux moments électriques1159
entre deux moments magnétiques 1148, 1248, 1284

Dirac . . . . *voir* Fermi
équation de 1243
fonction delta de . . . 99, 108, 1535
notations de . . . . 104, 207(ex.)
Direct et échange (termes) 1630, 1651, 1653, 1667, 1670
Discret (spectre) 134, 219
Dispersion anormale 2194
Dispersion et absorption du champ 2192
Distribution
de Bose-Einstein 656
de Fermi-Dirac 1504
Distribution à eux particules BCS 1936
Distribution de Boltzmann 1648
Distribution de Bose-Einstein . . . 1648
Distribution de Fermi-Dirac 1648, 1743
Divergence de l'énergie 2043
Donneur(atome) 845, 1513
Doppler (effet) . . . . 1431(ex.), 2060
Doppler (refroidissement) 2064
Doppler (spectroscopie sans effet) 2150
Doppler (température) 2071
Double condensat 2285
Double condensat à spin 2302
Double résonance (méthode de la) 2101
Doublet Autler-Townes 2190
Dualité onde-corpuscule 4, 47
Durée de vie 347, 489, 649, 1392, 1399
Durée de vie radiative 2124

E

E.C.O.C. 136, 140, 156, 210, 239
Eau (molécule) 884
Ecart quadratique moyen
de deux observables conjuguées 293
définition générale 233
Echange 1629
dégénérescence d' 1439, 1452
énergie d' 1486
intégrale d' 1491
terme d' 1464, 1468
Echange (trou d') 1805
Echange d'intrication 2280
Eckart (théorème de Wigner-) *voir* Wigner
Ecoulements métastables 1689
Effectif (hamiltonien) 2186
Effet
Autler-Townes . . . . 1426(ex.)
de volume 848
de volume du noyau . . . 549, 1169, 1280
photoélectrique . . 1392, 1428(ex.)
Raman 536, 746, 1386
Stark . . . . 1311(ex.)
tunnel 30, 72, 369, 480, 544, 1185, 1187
Zeeman 865, 872, 995, 1262, 1264, 1268, 1272, 1274, 1293
Effet Autler-Townes 2190
Effet Doppler 2060
Effet Doppler relativiste 2061
Effet Mössbauer 2079
Effet photo-électrique 2154
Effets coopératifs BCS 1951
Efficace (section) . . . . *voir* Section
Ehrenfest (théorème d') 245, 323, 526
Einstein 2125, 2154
coefficients d' 1347, 1368
loi de distribution de Bose-Einstein 656
modèle d' 538, 657
paradoxe d'Einstein, Podolsky et Rosen 301, 1112
relations de Planck-Einstein 3
température d' 663
Einstein (coefficients d') 2125
Einstein-Podolsky-Rosen . . 2253, 2310
Elargissement radiatif 2182
Elastique (diffusion) 933
Elastiquement lié (électron) 1362
Electrodynamique quantique 646, 1256, 1294
Electromagnétique(s)
champs et potentiels . . . 325, 1556
interaction d'un atome avec une onde 1352
quantification du champ 635
Electron
de conduction 1511
gaz d'électrons libres . 1499, 1509
masse et charge . . . . . *voir* page de garde
spin 993
Eléments (classification périodique des)

1479
Eléments de réalité 2254
Elliptiques (coordonnées) 1200
Emergence d'une phase relative . 2301
Emergence d'une phase relative entre condensats 2297
Emission (de photons)
induite 1323, 1367, 1378
spontanée . . . 347, 649, 1314(ex.), 1368, 1392, 1399
Emission de photons 2122
Emission induite 2123
Emission spontanée 2124, 2180
Emission stimulée 2123
Energie *voir* Conservation, Incertitude
atome d'hydrogène 830
d'échange 1486
de recul . . . . . . 1431(ex.)
Energie cinétique du champ 1792
Energie d'interaction du champ . 1793
Energie d'un état apparié 1903
Energie de condensation BCS . . . 1952
Energie de Fermi 1802
Energie de recul 2061
Energie du champ électromagnétique 2002
Energie et impulsion du champ transverse 2009
Energie libre 2339
Energie potentielle du champ . . . 1793
Ensemble canonique 2337
Ensemble complet d'observables qui commutent . . . . . . 136, 140, 156, 210(ex.), 239
Ensemble grand-canonique 2339
Ensemble micro-canonique 2333
Ensembles statistiques 2344
Entanglement swapping 2280
Entraînement du noyau (effet d') . 841
Entropie 2334
Entropie statistique 2265
EPR 2253, 2310
EPR (éléments de réalité) 2254
EPRB 2254
Equation
caractéristique d'un opérateur 131
intégrale de la diffusion 943
pilote 1371
radiale 814
Equation d'état (bosons répulsifs) 1774
Equation d'état (gaz parfait) 1659
Equation intégrale (opérateur d'évolution) 2111
Equations
canoniques de Hamilton-Jacobi 1552
de Bloch 467, 1370, 1374
de Lagrange 1550
Equations de Hamilton-Jacobi . . 2018, 2020, 2025
Equations de Lagrange 2019, 2029
Equations de Lorentz 1995
Equations de Maxwell
classiques 1995
quantiques 2041
Equilibre thermique (gaz parfait) 1643
Espace de Fock 1609
Espace de Fock du champ libre . . 2041
Espace-temps (chemins d') . 343, 1559
Essentielle (dégénérescence) . 205, 818, 832, 855
Etalement du paquet d'ondes . . . . . 61, 352(ex.)
Etat . . . . *voir* Densité (opérateur)
après la mesure 223
évolution dans le temps . 225, 317
lié 363
métastable . . . . . . 1314(ex.)
propre 9, 128, 219, 235
pur 305
quasi classique . . . . 587, 771, 798, 807(ex.)
stationnaire 25, 65, 249, 363
vecteur d'état 104, 217, 238
Etat apparié (énergie) 1903
Etat de Fock . . 1609, 1632, 1799, 2148
Etat relais 2129, 2142, 2144, 2151
Etats appariés 1843
Etats appariés (construction) . . . 1850
Etats excités BCS 1954
Etats pointeurs 2248
Etats stationnaires
dans un potentiel central 810
dans un potentiel périodique . 379
de diffusion 936
de moment cinétique défini . . 967
Ethane (molécule d') . . . . 1233(ex.)

Ethylène
oscillations de torsion........540
structure....................891
Evanescente (onde) 30, 69, 72, 80, 289
Evolution
des valeurs moyennes........243
du vecteur d'état............225
opérateur d'.................317
Evolution (opérateur)...........2111
Evolution de l'opérateur champ . 1794
Excitation optique en raie large . 1345
Excitations de Bogolubov.......1683
Excitations élémentaires BCS ... 1959
Exciton.........................846
Exclusion (principe d') ... 1453, 1460, 1479, 1499, 1502, 1512

F

Facteur de forme...........1428(ex.)
Fantôme (composante de la transformée de Wigner)........2373
Fermeture (relation de).......95, 119
Fermi
énergie de...... 1462, 1499, 1504
niveau de.............1504, 1510
règle d'or de................1330
.... *voir* Fermi-Dirac
Fermi (énergie de).............1802
Fermi (niveau de)..............1639
Fermi (surface de).............1949
Fermi-Dirac
distribution de.............1504
statistique de...............1463
Fermi-Dirac (distribution).......1648
Fermions.......................1451
Fermions appariés...............1908
Fermions dans un état de Fock . . 1802
Ferromagnétique................1493
Feynman
postulats de.................345
théorème de Hellmann-Feynman 1221
Fictif (spin)................439, 1371
Finals (états)
continuum d'.........1328, 1391
densité d'............1328, 1393
Fine (structure)
constante de . *voir* page de garde, 831
de l'hélium.................1494
de l'hydrogène..............1249
des raies spectrales..........995
hamiltonien de . 1243, 1289, 1494
niveaux de . 995, 1243, 1289, 1494
Fletcher.......................2155
Fluctuations d'intensité.........2170
Fluctuations des nombres d'occupation (bosons)...............1652
Fluctuations du vide....... 648, 2044
Fluide de probabilité............2358
Fluorescence (triplet)...........2189
Fock (espace de)..........1609, 2041
Fock (état de) . 1609, 1632, 1799, 2148
Fonction d'onde......11, 90, 143, 229
Fonction d'onde de paires.......1885
Fonction d'onde de paires BCS . 1936, 1944
Fonction de Bessel sphérique952, 969, 974
Fonction de corrélation
à deux points...............1787
antinormale..........1812, 1819
des positions...............1631
normale..............1812, 1818
spatiale du champ..........1786
Fonction de corrélation (dipôle et champ) 2157
Fonction de distribution (bosons)1647
Fonction de distribution (fermions)1647
Fonction de Green
à deux points...............1816
à quatre points.............1817
Fonction de partition1644, 1645, 1743
Fonction delta de Dirac.........1535
Fonction et équations de Hamilton1551
Fonction spectrale..............1826
Fonctions d'opérateurs...........168
Fonctions de Bloch..............1192
Fonctions de correlation pour processus à un photon........2126
Fonctions de distribution . . 1643, 1761
Fonctions de distribution BCS . . 1934
Fonctions de Green
évolution...................1815
Fondamental (état) . 43, 367, 513, 524

Force d'oscillateur 1364
Forces de van der Waals 1157
Forme (facteur de) .... 1428(ex.)
Fourier (séries et transformation de) 1525
Fragmentation (bosons) ... 1674, 1806
Fragmentation d'un condensat .. 1674
Fréquence de Bohr 252
Fréquence de Rabi 1337
Friction (coefficient de) 2066

G

Gap BCS 1929, 1931, 1959
Gaussien (paquet d'ondes) ... 59, 295, 2355
Gaz parfait ... 1643, 1817, 1822, 1836
Gaz parfait (corrélations) 1799
Gerlach .... *voir* Stern
GHZ (état) 2270, 2275
Gibbs-Duhem (relation de) 2344
Glauber (formule de) 173
Grand potentiel 1645, 1747
Grand-canonique 1644
Grand-canonique (ensemble) 2339
Grand-potentiel 2340
Green (fonction de) ... 341, 944, 1811, 1816, 1820
Greenberger-Horne-Zeilinger 2275
Groenewold (formule de) 2366
Gross-Pitaevskii (équation de) .. 1663, 1679
Groupement (de bosons) 1807
Gyromagnétique (rapport)
  de spin 400, 459, 996
  orbital 870

H

H_2^+ (ion moléculaire) .... 87(ex.), 422, 425, 1199
Habillé (atome) 2173, 2177
Habillés (états et énergies) 2177
Hadroniques (atomes) 848
Hall (effet) 1512
Hamilton (fonction et équations de)1551
Hamilton-Jacobi (équations de) .. 216, 1552, 1553, 2018, 2020, 2025
Hamiltonien 225, 248, 1547, 1552, 2020, 2025, 2031
  d'une particule dans un potentiel central 812, 1553, 1555
  d'une particule dans un potentiel scalaire 227
  d'une particule dans un potentiel vecteur .. 228, 327, 332, 1559
Hamiltonien dipolaire électrique . 2048
Hamiltonien effectif 2186
Hanbury Brown et Twiss 2165
Hanle (effet) 1385
Harmonique .... *voir* Oscillateur
Harmonique(s)
  génération d' 1380
Harmoniques sphériques 695, 711
  composition des 1067
  expressions pour $l = 0, 1, 2$ .. 715
Hartree-Fock (approximation de)1701, 1727
Hartree-Fock (équations de) 1711, 1758
Hartree-Fock (équations dépendant du temps) 1734
Hartree-Fock (équilibre thermique)1737, 1761
Hartree-Fock (potentiel de) 1732
Hartree-Fock dépendant du temps1727
Hartree-Fock pour des électrons . 1721
Heaviside (fonction saut de) 1541
Heisenberg
  point de vue de 321
  relation de20, 41, 43, 47, 57, 234, 294
Heisenberg (point de vue de) 1792
Hélium
  ion He^+ 846
  isotopes ^{3}He et ^{4}He .. 1451, 1463, 1496
  niveaux d'énergie 1483
  solidification 540
Hellmann-Feynman (théorème de)1221
Hermite (polynômes) ... 520, 551, 565
Hermitique
  conjugaison 113
  opérateur 117, 126, 133
Histoires classiques 2320
Hybridation des orbitales ... 879, 1213
Hydrogène (atome d')
  dans un champ magnétique863(ex.),

865
déplacement de Lamb 649
effet Stark . . . . 1311(ex.)
effet Zeeman de structure hyperfine 1274
énergie d'ionisation . *voir* page de garde, 826
énergies relativistes 1256
fonctions d'onde stationnaires 836
maser à hydrogène 1260
modèle de Bohr 41, 825
structure fine 1243
structure hyperfine 1256
théorie quantique 43, 809
Hydrogénoïdes (systèmes) 841
Hyperfin (hamiltonien) 1247
Hyperfine (structure) *voir* Hydrogène, muonium, positronium, effet Zeeman

I

Identiques (particules) 1435
Impulsion (diffusion d') 2069
Impulsion du champ électromagnétique 2003, 2057
Incertitude
relation d' 20, 41, 43, 47, 57, 234, 294
relation temps-énergie . . 253, 283, 349, 1324, 1402
Indice de réfraction 2194
Induite (émission) 1347, 2123
Inégalité de Schwarz 163
Inegalités de Bell 2257
Infini (puits de potentiel) 275
Infinitésimal (opérateur unitaire) . 180
Intégrale
d'échange 1491
de Coulomb 1204
Intégrale de chemin 2315
Intenses (champs laser) 2171
Intensives ou extensives (variables) 2341
Interaction (point de vue d') . . . 1408, 2112
Interactions du champ avec un atome 2047
Interactions entre champ et particules 2046
Interdite . . . . *voir* Bande
transition 1357
Intereférences (photons) 2214
Interférences à deux photons . . . 2217, 2230
Intrication (échange) 2280
Intrication quantique 2235, 2241, 2252, 2291
Invariance de jauge 325
Ion H_2^+ 1199
Ionisation (photo-) 2153
Ionisation tunnel 2171
Isolant 1511
Isotrope (rayonnement) 2121

J

Jacobi . . . . *voir* Hamilton
Jauge 325, 1356, 1556, 1996, 1999
Jauge de Coulomb 2001
Jet atomique (décélération) 2063

K

Kastler 2101, 2104
Ket 105, 1452
Kuhn . . . . *voir* Thomas

L

Lagrange (équations de) . . . 2019, 2029
Lagrange (fonction et équations de) 216, 1550
Lagrange (multiplicateurs de) . . . 2329
Lagrangien 1547, 1550, 2016
formulation lagrangienne de la mécanique quantique 343
particule dans un champ électromagnétique 327, 1558
Lagrangien (densité de) 2022
Lagrangien du champ électromagnétique 2022, 2028
Laguerre-Gauss (faisceaux de) . . . 2107
Lamb (déplacement de) 650, 1256, 1401, 2044
Landau (niveaux de) 777
Landé (facteur de) . . . 1080, 1113(ex.), 1266, 1305
Laplacien
de $1/r$ 1544
de $Y_l^m(\theta, \varphi)/r^{l+1}$ 1546

Large bande spectrale (détecteur)2211
Largeur naturelle...........349, 1402
Larmor (précession de).398, 415, 459, 868
Laser 1372, 1378, 1382
Laser (pièges)...................2197
Laser Raman 2135
Legendre
fonctions associées...........720
polynômes de................719
Liaison chimique 421, 879, 1199, 1219
Liant (état moléculaire).........1208
Libre (particule) 14
états stationnaires d'impulsion bien définie.....20, 951, 967, 976
états stationnaires de moment cinétique bien défini 952
paquet d'ondes .. 15, 59, 351(ex.)
Light shifts 2182, 2197
Limites (conditions aux) 1507
Linéaire...............*voir* opérateur
réponse.........1362, 1369, 1377
susceptibilité 1378
Loi de Planck...................2125
Longitudinale (relaxation) 1416
Longitudinaux (champs) 1997
Longueur d'onde
de Compton...........832, 1246
de L. de Broglie .... *voir* page de garde, 10, 37
Longueur de cohérence BCS.....1944
Longueur de relaxation..........1673
Lorentz (équations de) 1995

M

Magnétique (champ)
atome d'hydrogène dans un . 865, 872, 1262, 1273, 1301
multiplets 1083
oscillateur harmonique dans un909(ex.)
particule chargée dans un ... 228, 243, 325, 782
Magnétique (résonance) ... 459, 1153, 1155, 1235(ex.)
Magnétiques (interactions) 1242, 1247
Magnétisme spontané de fermions1765
Magnétisme spontané de Stoner.1765
Magnéton de Bohr *voir* page de garde
électronique 867
nucléaire 1247
Marche de potentiel...29, 67, 77, 288
Maser 481, 1261, 1372, 1378, 1382
Masse
centre de 819, 1548
corrections relativistes......1244
réduite 820
Matrice(s)...................121, 123
adjointe 126
de Pauli 429
densité 303
diagonalisation d'une matrice 2×2 433
hermitique...................126
unitaire.................127, 178
Maxwell (équations de)
classiques 1995
quantiques 2041
Mécanique statistique (rappels de)2333
Mélange statistique d'états..256, 303, 308, 454
Mendeleieff (classification de) ... 1480
Mesure
état après une mesure...223, 230
postulats généraux......218, 229
sur un spin 1/2 ....398, 405
sur une partie d'un système physique...................297
Mesure des observables...........218
Mesure idéale de von Neumann . 2245
Métastabilité de l'écoulement superfluide 1694
Métastable (état)...........1314(ex.)
Méthane (structure du) 893
Méthode des variations ... 1177, 1190, 1199, 1238(ex.)
Micro-canonique (ensemble).....2333
Millikan 2155
Minimum (paquet d'ondes) . 294, 524, 595
Miroirs pour atomes 2199
Modèle
d'Einstein 538, 657
de Bohr..................41, 825
vectoriel de l'atome...1080, 1266
Modèle de Cooper 1963
Modes du rayonnement ... 2010, 2012

Modes propres de vibration . 603, 615, 635
Moindre action (principe de) 1559
Molécules
liaison chimique . . . 422, 884, 888, 891, 893, 1199, 1219
rotation . . . . 745, 802(ex.)
structure de quelques 879
vibration 531, 1143
vibration-rotation 895
Mollow 2190
Moment
conjugué 216, 1551
multipolaire . . . . . . 1085, 1116(ex.)
Moment cinétique
classique 1549
composition des . . . . . . 1023, 1051, 1118(ex.)
conservation du . . . 674, 742, 1024
couplage des 1023, 1099
d'un photon 1383
de deux particules identiques 1516(ex.)
de spin 995, 1000
et rotations 723
intrinsèque 995, 1000
orbital 673, 675, 691
quantique 673
relations de commutation . . . 675, 731, 735
représentation standard 683
Moment cinétique du champ électromagnétique 2004, 2083
Moments conjugués . 2019, 2024, 2031
Monogamie quantique 2269
Mössbauer (effet) . . . . . 1431(ex.), 2079
Moyenne (valeur d'une observable) 230, 243
Multiphotoniques (transitions) . . 2079, 2141
Multiplets 1081, 1483
Multiplicateurs de Lagrange 2329
Multipolaires (moments) . . . . 1085, 1116(ex.)
Multipolaires (ondes) 2093
Muon 531, 546, 1293, 1296
Muoniques (atomes) 546
Muonium
effet Zeeman 1293
structure hyperfine 1293

N

Nécessité d'un traitement quantique 2162, 2165
Négatives et positives (composantes du champ) 2114
Neumann (fonctions sphériques de) 975
Neutron (masse du) . . . . . *voir* page de garde
Niveau de Fermi 1504, 1510, 1639
Niveau(x)
d'énergie 73, 363, 513, 830
de Landau 777
fondamental 43, 367, 513, 524
systèmes à deux . . 397, 416, 1369
systèmes à trois . . . . 1426(ex.)
Nombre d'occupation 1609
Nombre d'occupation (opérateur) 1615
Nombre de photons 2179
Nombre total de particules (gaz parfait) 1653
Nombre(s) quantique(s)
azimutal 818
bons 251
magnétique 818
orbital 1479
principal 832
radial 818
Nombres d'occupation 1456
Non destructive (détection d'un photon) 2205
Non diagonal (ordre à longue distance) 1803, 1808
Non linéaire
réponse 1369
susceptibilité 1381
Non-localité 2253
Non-séparabilité 2256
Normale (fonction de corrélation) 1812, 1818
Normales (variables) . . . 606, 620, 635, 637
Norme
conservation de la 240
d'un vecteur d'état 106
d'une fonction d'onde 13, 92, 101

Notations de Dirac ..... 104, 207(ex.)
Noyau
effet d'entraînement du 842
effet de volume du 549, 1169, 1280
moments multipolaires du .. 1097
spin du 1096

O

Observables 133, 218
dont le commutateur vaut $i\hbar$ 189, 293
E.C.O.C. 136, 140, 156, 210(ex.), 239
mesure des 218, 229
pour des particules identiques 1445, 1457
quantification des 225
qui commutent (ensemble d') 140
Occupation (nombres d') 1456
Ombre (diffusion d') 981
Onde(s)
évanescente ... 30, 69, 72, 80, 289
fonction d'onde .. 11, 90, 143, 229
longueur d'onde de Compton 832, 1246
longueur d'onde de L. de Broglie 10, 37
paquets d' 14
partielle 949, 956
plane 15, 20, 97, 951, 976
sphérique libre 949, 952, 969
Ondes multipolaires 2093
Opérateur champ 1780
Opérateur champ (évolution) ... 1792, 1794
Opérateur d'annihilation 1613
Opérateur d'évolution 2111
Opérateur de création 1612
Opérateur de création d'une paire de particules 1846, 1880
Opérateur de Weyl 2350
Opérateur densité à une particule de Hartree-Fock 1717
Opérateur "densité de particules" 1785
Opérateur densité réduit 1624
Opérateur nombre d'occupation . 1615
Opérateur(s)
d'annihilation et de création 508, 518
d'évolution 317
de permutation 1442, 1446
de rotation 726, 1009
de translation 192, 583, 797
définition 92, 110
dérivation d'un 171
équation aux valeurs propres, diagonalisation 128, 154, 433
fonctions d' 168
hermitique 117
linéaires (rappels) 165
pairs et impairs 198
parité 195
potentiel 170
propriétés générales 165
représentation des 123
restriction d'un 167, 1131
scalaire 738, 743
tensoriel .... 1116(ex.)
unitaire 175
unitaire infinitésimal 180
vectoriel .... 738, 1073, 1116(ex.)
Opérateurs à deux particules ... 1625, 1628, 1650, 1784
Opérateurs à une particule 1620, 1623, 1646, 1784
Opérateurs de création et annihilation 2027
Opérateurs symétriques .. 1620, 1623, 1625, 1628, 1646, 1650, 1783
Oppenheimer .... *voir* Born
Optique (théorème) 983
Optiques (réseaux) 2200
Orbital
espace des états 996
moment cinétique .. 673, 675, 691
Orbital (moment cinétique du rayonnement) 2093
Orbitales
atomiques ... 879, 1202, 1515(ex.)
combinaison linéaire d'orbitales atomiques 1180
hybrides .... 879, 1515(ex.)
moléculaires 1209, 1214
Ordre non diagonal à longue distance

1803, 1808
Orthonormée (base) 93, 101, 103, 118, 135
Oscillateur (force d') 1364
Oscillateur anharmonique . . 506, 1141
Oscillateur harmonique
à une dimension 501, 531
à deux dimensions 761
à trois dimensions . . . . . . 573, 851, 909(ex.)
dans un champ électrique 579
en équilibre thermodynamique 651
états quasiclassiques 587
oscillateurs couplés 603, 615
Oscillation de Rabi 2178
Oscillations
de torsion d'une molécule 540
entre deux états . . 423, 464, 1387

P

Pair (opérateur) 198
Paire de particules (opérateur de création) 1846, 1880
Pairers de Cooper 1963
Paires (fonction d'onde de) 1885
Paires BCS (fonction d'onde de) 1936, 1944
Paires brisées et paires excitées . . 1955
Paquet d'ondes (un photon) 2215
Paquet d'ondes gaussien 2355
Paquet(s) d'ondes
gaussien 59
à deux dimensions 51
à trois dimensions 55
dans un potentiel harmonique 600
dans une marche de potentiel . 77
électron dans un solide 1196
étalement du 59, 61, 351, 352(ex.)
généralités 14
minimum 294, 524, 595
propagation 21, 59, 245, 402
réduction du . . 223, 230, 269, 283
Paquets d'ondes (photons) 2209
Paquets d'ondes à deux photons . 2227
Paramagnétisme . . . . 865, 909(ex.)
Paramètre d'ordre des paires 1885
Paramètres atomiques 43
Paramétrique (conversion) 2227
Parité 2150
d'une permutation 1447
des opérateurs multipolaires 1091
opérateur parité 195
Parseval
égalité de Bessel-Parseval 21, 1527
égalité de Parseval-Plancherel 1531, 1541
Particule libre . . . . *voir* Libre
Particules et trous 1639
Particules identiques 1435, 1607
Partie principale 1537
Partielle
onde dans un potentiel . . 949, 956
trace d'un opérateur 313
Pauli
hamiltonien de . . . . 1018(ex.)
matrices de 429, 999
principe d'exclusion de 1453, 1460, 1479, 1500, 1502, 1512
théorie du spin de 994
Pénétrante (orbite) 1479
Penrose-Onsager (critère de) 1806, 1895, 1983
Peres 2261
Périodique (classification) 1480
Périodique(s)
conditions aux limites 1194, 1507
fonctions 1525
potentiel 379, 1188
Permutation
opérateur de 1442, 1446
parité d'une 1447
transformation des observables par 1445, 1450
Perturbation aléatoire 1332, 1338, 1405
Perturbation sinusoïdale 1387
Perturbations
dépendant du temps 1315
stationnaires 1121
Phase relative (condensats à spin) 2301
Phase relative de deux condensats 2285
Phase relative entre condensats . 2297
Phase relative entre deux condensats 2306

Phase stationnaire (condition de) . 19, 56
Phonons 615, 630
Phonons de Bogolubov 1682
Photo-détection double 2219, 2231
Photo-détection simple 2216, 2217
Photo-électrique (effet) 2154
Photo-ionisation 2153, 2211
Photo-ionisation (deux photons) 2168
Photo-ionisation (taux de) 2159, 2169
Photoélectrique
effet . . . . 1392, 1428(ex.)
Photon 3, 635, 655, 1383
. . . *voir* Absorption, Emission
Photons 2041, 2042, 2154
Photons (absorption et émission) 2109
Photons (nombre de) 2179
Photons (vide de) 2043
Pièges dipolaires 2197
Pièges laser 2197
Pilote (équation) 1371
Plancherel . . . . *voir* Parseval
Planck
constante de . *voir* page de garde, 4
relations de Planck-Einstein 3, 11
Planck (loi de) 2125
Plane (onde) 15, 20, 97, 951, 976
Podolsky (paradoxe d'Einstein, Podolsky et Rosen) 301, 1112
Point de vue
d'interaction . . . . . . 357(ex.), 1408
de Heisenberg 321
de Schrödinger 321
Point de vue d'interaction 2112
Point de vue de Heisenberg 1792
Pointeurs (états) 2248
Polarisabilité électrique
d'un atome d'hydrogène 1312(ex.)
d'un oscillateur harmonique chargé 581
de NH_3 487
Polarisation des composantes Zeeman 875, 1306
Polarisation du champ électromagnétique 2006
Polynômes
d'Hermite 520, 551, 565
de Legendre 719
Polynômiale (méthode)
atome d'hydrogène 828
oscillateur harmonique . . 559, 852
Pompage optique 2104, 2185
Positronium
effet Zeeman 1293
structure 844
structure hyperfine 1293
Postulat de projection de Von Neumann 2250
Postulat(s)
de symétrisation 1451, 1469
généraux 217
Potentiel . . . . . . *voir* Puits de potentiel
à symétrie cylindrique . . . 909(ex.)
barrière de . . . . 27, 70, 86(ex.)
carré 27, 65, 77, 275, 287
central 809, 810, 851, 1553
central (diffusion par un) 949
centrifuge 815, 898, 903
chimique 1504
coulombien 987
de Yukawa 985
diffusion par un 931
marche de 29, 67, 77, 288
opérateur 170
périodique 379, 1188
scalaire ou vecteur 228, 325, 1556
vecteur d'un dipôle magnétique 1280
Potentiel chimique 2335
Potentiel de Hartree-Fock 1732
Potentiel thermodynamique (minimisation) 1741
Potentiels scalaire et vecteur . . . 1996, 1999
Précession de Larmor . . 398, 415, 459, 868
Pression (gaz parfait) 1659
Pression de radiation 2062
Principal (nombre quantique) 832
Principale (partie) 1537
Principe d'exclusion 1453, 1460, 1479, 1499, 1502, 1512
Principe de décomposition spectrale 8, 12, 218
Principe de moindre action 1559, 2017
Probabilité

amplitude de 12, 256, 262
courant de . . . . . 94, 242, 287, 337, 353(ex.), 861, 940
de transition . . . . . . 424, 443, 464, 1320, 1331, 1334, 1367, 1412, 1430(ex.)
densité de 12, 267, 337
des résultats d'une mesure 10, 12, 219
Probabilité d'absorption d'un photon 2118
Processus d'annihilation-création de paires 1864, 1912, 1920
Produit
d'opérateurs 92
de convolution 1530
de matrices 124
scalaire 91, 94, 103, 144, 163
tensoriel . . 150, 203, 299, 315, 445
Produit d'opérateurs (transformée de Wigner) 2364
Projecteur . . . . 111, 135, 167, 220, 225, 267, 1114(ex.)
Projection (théorème de) 1079
Propagateur 339
Propagateur d'une particule 2316, 2320
Propres
valeurs . 12, 26, 128, 154, 178, 218
vecteurs 128, 154, 178
Proton
couplage hyperfin 1279
spin et moment magnétique 1247, 1285
(masse du) . . *voir* page de garde
Puits de potentiel 73
carré 30, 73
carré sphérique 990
de forme quelconque 363
en fonction delta . 85(ex.), 87(ex.)
infini à deux dimensions 203
infini à une dimension 75, 275
Pur (état ou cas) 305

Q

Quadrupolaire électrique
hamiltonien 1359
moment . . . . 1090, 1236(ex.)
transitions et règles de sélection 1361
Quanta circulaires 767, 789
Quanta de lumière 3
Quantification
de l'énergie 3, 11, 31, 73, 363
des résultats d'une mesure 9, 218, 403, 410
du champ électromagnétique . 641
du moment cinétique . . . 398, 683
règles de 11, 225, 229
Quantification d'un champ 1794
Quantification du champ 2035
Quantité de mouvement 228, 327, 332, 1549, 1559
Quasi classiques (états) 587, 771, 798, 807(ex.)
Quasi-classique (état du champ) 2044
Quasi-classiques (situations) 2357
Quasi-distribution 2350, 2360
Quasi-particules 1765, 1873
Quasi-particules (phonons de Bogolubov) 1990
Quasi-particules (vide de) 1869
Quel chemin (expérience) 2251
Quenching de métastabilité . 1314(ex.)

R

Rabi (formule de) 424, 443, 464, 1317, 1337, 1389
Rabi (oscillation de) 2178
Radial(e)
équation radiale 814
intégrale 1290
nombre quantique 818
Ralentissement des atomes 2063
Raman (diffusion) 2133
Raman (effet) 536, 746, 1386
Raman (laser) 2135
Raman stimulée (diffusion) 2135
Rang de Schmidt 2244
Rayleigh (diffusion) . . . 536, 758, 2131
Rayon de Bohr 826
Rayon de Fermi 1639
Rayonnement du corps noir 655
Rayonnement isotrope 2121
Réalisme local 2254, 2258, 2278
Recouvrement (intégrale de) 1204

Recul (atome libre) 2058
Recul (énergie de) . . . . 1431(ex.), 2061
Réduction (du paquet d'ondes) . . 223, 230, 269, 283
Réduite (masse) 820
Réflexion
de Bragg 386, 1197
partielle 81
sur une marche de potentiel . 289
totale 69, 77
Refroidissement des atomes 2063
Refroidissement Doppler 2064
Refroisdissement par évaporation2072
Refroidissement Sisyphe 2072
Refroidissement subrecul 2072
Règle de quantification 2322
Règles de sélection 199, 873, 1105, 1357, 1360, 1361, 2051, 2098
Reiche . . . . *voir* Thomas
Relais (état) . . 2129, 2142, 2144, 2151
Relatif (mouvement) 821
Relation
de fermeture 95, 119
de Heisenberg 20, 41, 43
relation de Gibbs-Duhem 2344
Relations
d'orthonormalisation 118
d'orthonormalisation et de fermeture 103, 142
de commutation canoniques . 147, 226
Relations de commutation du moment cinétique 675, 731, 735
Relativiste (effet Doppler) 2061
Relativistes (corrections) . . 1243, 1494
Relaxation . . . . . 469, 1362, 1370, 1405, 1412, 1429, 1430(ex.)
équations générales de 1412
longitudinale 1416, 1417
transversale 1420
Relaxation (longueur de) 1673
Renormalisation 2043
Réponse
linéaire 1362, 1369, 1377
non linéaire 1369, 1381
Représentation(s)
changement de 126
équation de Schrödinger 185, 187
généralités 118
position et impulsion . . . 141, 183
standard du moment cinétique683
Répulsion entre électrons dans un atome 1486
Réseaux optiques 2200
Résonance
de diffusion 71, 963, 991
intégrale de 1204
magnétique . . . . . 459, 1153, 1155, 1235(ex.)
produite par une excitation sinusoïdale 1323, 1377, 1383, 1389
quantique 421, 1164, 1207
Résonannte (diffusion) 2132
Restriction d'un opérateur . 167, 1131
Rétrécissement par le mouvement1336, 1414, 1424
Rigide (rotateur) . . . . . . 746, 1232(ex.)
Ritz (théorème de) 1178
Rosen (paradoxe d'Einstein, Podolsky et Rosen) 301, 1112
Rotateur rigide . . . . 746, 1232(ex.)
Rotation
des molécules . . 745, 802(ex.), 895
invariance par et dégénérescence de 740, 1081, 1494
opérateur de 726, 1009
Rotations et moment cinétique . . . 723
Rutherford (formule de) 987
Rydberg . . . . *voir* page de garde

S

Saturation de la réponse linéaire 1381
Saut (fonction) 1541
Scalaire
opérateur 738, 743
produit 91, 94, 103, 144, 163
Schmidt (décomposition de) 2242
Schmidt (rang de) 2244
Schottky (anomalie de) 659
Schrödinger 2238
équation de 13, 225, 239, 310
équation en représentation p . 186
équation en représentation r . 185
point de vue de 321

résolution de l'équation pour les systèmes conservatifs 248
Schwarz (inégalité de) 163
Seconde quantification 1795
Section efficace
d'absorption 981
de diffusion 934, 942, 959
totale 983
totale élastique 935, 980
Séculaire (approximation) . 1328, 1387
Sélection
règles de . . 873, 1105, 1357, 1360, 1361
règles de pour opérateur pair ou impair 199
Self-consistent (potentiel) 1477
Semi-classiques (situations) 2357
Semi-conducteur 846, 1512
Séparabilité 2256, 2271
Séparable (opérateur densité) . . . 2271
Séries de Fourier 1525
Singulet 1032, 1490
Sisyphe (effet) 2201
Sisyphe (refroidissement) 2072
Slater (déterminant) 1703
Slater (déterminant) 1455
Solides
bandes d'énergie des électrons dans les 386, 390, 1185, 1191, 1499, 1509
systèmes hydrogénoïdes dans les 845
Spectrale (fonction) 1826
Spectre
continu 135, 221, 266, 1328
d'une observable 128, 218
discret 134, 219
Spectre des excitations BCS 1959
Spectroscopie sans effet Doppler . 2150
Sphère dure (diffusion par) . . 988, 989
Sphériques
fonctions de Bessel . 952, 969, 974
fonctions de Neumann 975
harmoniques . 695, 711, 715, 1067
ondes libres 952, 969, 976
Spin
de l'électron 397, 993, 1301
description quantique . . 993, 996, 1000
deux spins 1/2 445
fictif 439, 1371
moment cinétique demi entier995
théorie de Pauli 996
Spin 1 et rayonnement 2084, 2089, 2090
Spin-orbite (couplage) 1026, 1244, 1252, 1292
Spineur à deux composantes 1001, 1013
Spontanée (émission) . . . . 347, 649, 1314(ex.), 1368, 1392, 1399, 2124, 2180
Standard
base pour le moment cinétique683
composantes d'un opérateur tensoriel . . . . 1116(ex.)
Stark (effet) . . . . 1311(ex.)
Stationnaire (condition de phase) . 19, 56
Stationnaires (états) 25, 65, 249
d'une particule dans un puits de potentiel quelconque 363
dans un potentiel central 810
dans un potentiel périodique . 379
Statistique
de Bose-Einstein 1463
de Fermi-Dirac 1463
relation spin-statistique 1451
Stern et Gerlach (expérience de) . 398
Stimulée (émission) 1347, 2123
Stokes (raie Raman) 537, 758
Structure fine
des états $1s$, $2s$ et $2p$ 1289
des raies spectrales 995
Structure hyperfine . . *voir* Hydrogène, muonium, positronium, effet Zeeman
Sub-Doppler (refroidissement) . . . 2201
Subrecul (refroidissement) 2072
Superfluidité 1689, 1698
Superposition
cohérente 256, 305, 310
principe de 8, 218, 240, 256
Suppression du recul 2079
Surface de Fermi modifiée 1949
Susceptibilité . . . . . . *voir* Linéaire, non

linéaire, tenseur
électrique . . . . 1233(ex.)
électrique d'un atome 1364
électrique d'un atome d'hydrogène 1312(ex.)
électrique d'un électron élastiquement lié 581
électrique de NH_3 487
linéaire avec perturbation sinusoïdale 1378
magnétique . . . . . . 1234(ex.), 1505
Symétrique
ket, état 1444
observable 1445, 1458
Symétrisation (postulat de) 1451, 1469
Symétrisation des observables 226
Symétriseur 1444, 1448
Systèmes
à deux niveaux 439
à trois niveaux . . . . 1426(ex.)
hydrogénoïdes 841

T

Tamasic (composante de la transformée de Wigner) 2374
Taux d'abosorption 1347
Taux de photo-ionisation . . 2159, 2169
Température d'Einstein 663
Température Doppler 2071
Temps de relaxation
longitudinale 1417
transversale 1422
Tenseur
de susceptibilité . . . . 1234(ex.), 1426(ex.)
interaction tenseur 1148
Tensoriel (opérateur) . . . . . . 1116(ex.), 1118(ex.)
Tensoriel (produit)
applications 203, 445
définition et propriétés 150
état produit tensoriel . . . 299, 315
Terme
d'échange 1464, 1468
de contact 1248, 1257, 1284
de Darwin 1245, 1292
Terme d'appariement 1912
Terme direct et d'échange 1630, 1651, 1653, 1667, 1670
Termes
spectraux 1483, 1486
Théorème
de Bloch 663, 1193
de projection 1079
de Ritz 1178
de Wigner-Eckart . . . . 1073, 1093, 1116(ex.), 1265
du viriel . . . . 354(ex.), 1219
optique 983
Théorème de Bell 2253, 2257
Théorème de Wick 1831, 1835
Thermodynamique (équilibre)
gaz d'électrons 1504
généralités 312
oscillateur harmonique 651
spin 1/2 456
Thomas (précession de) 1245
Thomas-Reiche-Kuhn (règle de somme de) 1365
Tore (écoulement dans un) 1689
Torsion (oscillations de) 540
Townes (effet Autler-Townes) 1426(ex.)
Trace
d'un opérateur 165
partielle d'un opérateur 313
Transformation de Bogolubov . . . 1987
Transformation de Bogolubov-Valatin 1869, 1955
Transformation de Fourier 1525
Transformation de jauge 1996
Transformation des opérateurs . . . 179
Transformée de Wigner 2347
Transition . . . . *voir* Probabilité, Interdite, Dipolaire électrique, Dipolaire magnétique, Quadrupolaire électrique
à un ou plusieurs quanta . . . 1323, 1381, 1426(ex.)
Transition virtuelle 2145
Transitions à deux photons 2141
Transitions dipolaires électriques 2098
Translation (opérateur de) . . 192, 583, 797
Transposition 1447
Transversale (relaxation) 1420

Transverses (champs) 1997
Triplet 1032, 1490
Triplet de fluorescence 2189
Tritium 842
Trou 1512
Trou d'échange 1805
Trous 1639
Trous (création et d'annihilation) 1640
Tunnel (effet) . . . 30, 72, 369, 480, 544, 1185, 1187
Tunnel (ionisation) 2171

U

Une particule (opérateur à) 1620, 1623, 1646, 1784
Unicité du résultat de mesure . . . 2249
Unitaire
    matrice 127, 178
    opérateur 175, 318
    transformation des opérateurs 179

V

Valence (bande de) 1511
Valeur moyenne d'une observable 230, 243
Valeur(s) propre(s) . . 12, 26, 128, 154, 178, 218
    dégénérée(s) . . . 129, 205, 219, 263
Valeurs moyennes anormales 1861
Van der Waals (forces de) 1157
Variables continues (dans lagrangien) 2021
Variables intensives ou extensives 2341
Variables normales . 606, 620, 635, 637
Variables normales du champ . . . 2007
Variations (méthode des) . 1177, 1190, 1199, 1238(ex.)
Vecteur
    d'état .... *voir* Etat
    propre 128, 154, 178
Vectoriel
    modèle 1080, 1099, 1266
    opérateur . . . 738, 1073, 1116(ex.)
Vibration
    des noyaux dans un cristal . . 538, 615, 657
    des noyaux dans une molécule 531, 895
Vide (état du) 1612
Vide (fluctuations du) 648
Vide d'excitations 1641
Vide de photons 2043
Vide de quasi-particules 1869
Violations des inégalités de Bell 2259, 2313
Viriel (théorème du) . . . 354(ex.), 1219
Virtuelle (transition) 2145
Vitesse
    de groupe 24, 39, 57, 62, 619, 1196
    de phase 22, 39
    généralisée 216, 1550
Vitesse critique 1694
Volume (effet de) 549, 848, 1169, 1280
Von Neumann (chaîne de) 2249
Von Neumann (entropie statistique) 2265
Von Neumann (équation de) 310
Von Neumann (mesure idéale) . . 2245
Von Neumann (postulat de réduction) 2250
Vortex dans un superfluide 1689

W

Weyl (opérateur de) 2350
Wick (théorème de) 1831, 1835
Wigner (transformée de) 2347
Wigner-Eckart (théorème) 1073, 1093, 1116(ex.), 1265

Y

Young (expérience des fentes d') 4
Yukawa (potentiel de) 985

Z

Zeeman (effet) . . . 865, 872, 995, 1262, 1264, 1268, 1272, 1274
    du muonium 1293
    du positronium 1293
Zône de Brillouin 618, 1191